

Kinetik von Reaktionen der Radikale  
2-Butoxy, *tert*-Butoxy und *cyclo*-Hexoxy  
in der Gasphase:  
Thermischer Zerfall und  
Reaktionen mit O<sub>2</sub> und NO

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

Dem Fachbereich Chemie  
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von  
Alexandra Hagemann  
aus Essen

Essen 2008

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Juni 2004 bis Juni 2008 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Reinhard Zellner.

*Vorsitzender:* Prof. Dr. G. Jansen

*Referent:* Prof. Dr. R. Zellner

*Korreferent:* Prof. Dr. A. Schönbucher

*Tag der Disputation:* 15.12. 2008

## **Dank**

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2004 bis Juni 2008 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Reinhard Zellner angefertigt.

Er ist an dieser Stelle auch der Erste, bei dem ich mich herzlich bedanken möchte. Durch seine Unterstützung hat er entscheidend dazu beigetragen, dass die Arbeit in dieser Form entstanden ist. Zudem hat er mir ermöglicht, meine eigenen Vorstellungen und Ideen in die Arbeit einzubringen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Axel Schönbucher dafür, dass er bereit war, die Koreferenz für meine Arbeit zu übernehmen.

Meinem Büro und allen (ehemaligen) Mitgliedern der Arbeitsgruppe gilt es natürlich auch zu danken: für (nicht immer fachbezogene) Diskussionen, für Hilfestellungen und Anregungen und die Tatsache, dass es immer Spaß gemacht hat, zur Arbeit zu kommen.

Herrn Dr. Holger Somnitz danke ich für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen.

Weiterhin möchte ich mich auch bei den Werkstätten bedanken, insbesondere bei Dirk Gründer und Jürgen Leistikow für Ihre schnelle Hilfe, wenn es technische Probleme zu beheben galt.

Und zu guter Letzt bleiben noch meine Familie, meine Freunde und mein Mann Michael. Euch möchte ich besonders dafür danken, dass Ihr mich unterstützt habt, das zu Ende zu bringen, was ich mir vorgenommen habe.



*Für Michael*

*Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.*

Albert Einstein

---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Bedeutung von Alkoxy-Radikalen in der Chemie der Atmosphäre</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau und Messmethodik</b>	<b>11</b>
3.1	Übersicht	11
3.2	Messapparatur	11
3.3	Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenz	14
3.4	Verwendete Lasersysteme	18
3.4.1	Nd:YAG-Laser	18
3.4.2	Excimer-/Farbstofflasersystem	19
3.5	Signalverarbeitung und Detektion	19
3.6	Darstellung der Alkylnitrite	21
<b>4</b>	<b>Spektroskopische Charakterisierung und Datenverarbeitung</b>	<b>23</b>
4.1	Übersicht	23
4.2	UV-Absorptionsspektren der Alkylnitrite	23
4.3	Fluoreszenzanregungsspektren der Alkoxy-Radikale	27
4.4	Datenverarbeitung und Auswertung	31
<b>5</b>	<b>Kinetische Untersuchungen und deren Ergebnisse</b>	<b>37</b>
5.1	Übersicht	37
5.2	Der thermische Zerfall von Alkoxy-Radikalen	37
5.2.1	Das 2-Butoxy-Radikal	39
5.2.2	Das <i>tert</i> -Butoxy-Radikal	51
5.2.3	Das <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikal	61
5.3	Die Reaktion von Alkoxy-Radikalen mit NO	67
5.3.1	Das 2-Butoxy-Radikal	68
5.3.2	Das <i>tert</i> -Butoxy-Radikal	71
5.3.3	Das <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikal	74

5.4	Die Reaktion von Alkoxy-Radikalen mit Sauerstoff	77
5.4.1	Das 2-Butoxy-Radikal	78
5.4.2	Das <i>tert</i> -Butoxy-Radikal	82
5.4.3	Das <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikal	84
<b>6</b>	<b>Simulationen zur Kinetik des <i>cyclo</i>-Hexoxy-Radikals in komplexen Systemen</b>	<b>93</b>
6.1	Übersicht	93
6.2	Simulation zum thermischen Zerfall des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals	96
6.3	Simulation zur Reaktion des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff	108
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>123</b>
8.1	Verwendeten Gase und Chemikalien	123
8.2	Laserspezifikationen	124
8.3	IR-Spektren der Alkylnitrite	125
8.4	Vorversuche	127
8.5	Berechnung der Konzentration der Alkylnitrite	130
8.6	Standardbildungsenthalpien	131
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>133</b>
<b>10</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>139</b>
<b>11</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>147</b>

---

## **1        *Einleitung***

---

Alkoxy-Radikale sind bereits seit Jahren Gegenstand intensiver Forschung, da ihre Reaktionen in der unteren Atmosphäre Auswirkungen auf den Ozonbildungsprozess haben [Atkinson, 1997b; Batt, 1987; Orlando, 2003]. Insbesondere kleine Alkoxy-Radikale mit weniger als 4 Kohlenstoff-Atomen sind mittlerweile nahezu vollständig untersucht [Caralp et al., 1999; Fittschen et al., 1999; Lotz et al., 2002; Mund et al., 1999; Sanders et al., 1980; Zellner, 1987]. Größere Alkoxy-Radikale hingegen sind immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung verschiedener Arbeitsgruppen [Carter et al., 2001; Deng et al., 2000; Deng et al., 2001; Falgayrac et al., 2004; Gopalakrishnan et al., 2003; Lotz et al., 2001; Orlando et al., 2000; Welz et al., 2007; Zhang et al., 2005; Zu et al., 2004].

Alkoxy-Radikale werden nicht direkt in die Atmosphäre emittiert, sondern entstehen dort durch den oxidativen Abbau von Kohlenwasserstoffen. Diese Reaktionen finden in der Troposphäre und in der bodennahen Schicht der Atmosphäre statt.

Aufgrund der sich mit der Höhe ausgeprägt verändernden Temperatur ist die Atmosphäre in verschiedene Sphären mit dazwischen befindlichen Übergangszonen (Pausen) eingeteilt. Während der Druck vom Boden bis in eine Höhe von etwa 1000 km kontinuierlich abnimmt, variiert der Temperaturverlauf stark. Es gibt sowohl Temperaturbereiche mit negativem (Troposphäre: 0-15 km, Thermosphäre: ab 100 km) als auch mit positivem Temperaturgradienten (Stratosphäre: 15-50 km, Mesosphäre: 50-100 km). Diese einzelnen Schichten werden durch die Tropopause, die Stratopause bzw. die Mesopause begrenzt. In der Stratosphäre befindet sich in einer Höhe von etwa 20 – 30 km die Ozonschicht.

Das stratosphärische Ozon, welches durch Photodissoziation von molekularem Sauerstoff bei Wellenlängen kleiner als 240 nm und schneller Reaktion der resultierenden Sauerstoffatome mit weiterem molekularem Sauerstoff entsteht [Atkinson, 1997a; Atkinson, 2000], ist im Gegensatz zum troposphärischen Ozon von großer Bedeutung für die Lebensbedingungen auf der Erde, da es die für



Mensch und Umwelt gefährliche UV-B-Strahlung nahezu vollständig absorbiert ( $200\text{ nm} < \lambda < 330\text{ nm}$ ) [Calvert, 1994; Röth, 1994]. Somit ist es von großer Wichtigkeit, die Zerstörung der stratosphärischen Ozonschicht aufzuhalten. Aus diesem Grund dürfen seit Ende 1995 keine FCKW mehr hergestellt oder verwendet werden, da das Ozon durch Chlor- und Bromatome abgebaut wird [Deutscher Bundestag, 1997].

Das troposphärische Ozon hingegen, welches nach  $\text{CO}_2$  und Methan seit Beginn der Industrialisierung zum dritt wichtigsten anthropogenen Treibhausgas geworden ist [Bundesumweltamt, 2008] stellt im Gegensatz zum stratosphärischen Ozon eine Gefahr für Mensch und Umwelt dar und ist verantwortlich für den bekannten Sommersmog [Calvert, 1994; Röth, 1994]. Insbesondere in Großstädten entsteht bei hohem Verkehrsaufkommen und starker Sonneneinstrahlung Smog. Diese Erhöhung der Ozonkonzentration der unteren Troposphäre wirkt auf Menschen und die Umwelt toxisch. Die Verminderung dieses bodennahen Ozons stellt somit ein international wichtiges umweltpolitisches Anliegen zum Schutz des Menschen und der Umwelt dar [Dameris et al., 2007; Deutscher Bundestag, 1997; EU-Richtlinie, 1999; EU-Richtlinie, 2008]. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen insbesondere die Emissionen der Ozonvorläufersubstanzen, flüchtige Kohlenwasserstoffe (*Volatile Organic Compounds*, VOC) und Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ), reduziert werden.

In der „Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Luftqualität und saubere Luft für Europa“ vom 28. März 2008 wurden Richtlinien für die Verwendung und Emission von Ozonvorläufersubstanzen erstellt, die die einzelnen Mitgliedstaaten der EU verpflichten, Stickstoffoxide sowie geeignete flüchtige organische Verbindungen zu messen und insbesondere in städtischen oder vorstädtischen Gebieten in allen gemäß dieser Richtlinie errichteten Messstationen Messungen entsprechend der Richtlinien und festgesetzten Schwellenwerte vorzunehmen, um somit die Schadstoffausstöße kontrollieren und minimieren zu können [EU-Richtlinie, 2008].

Voraussetzung für die Bildung von Ozon ist die Photolyse von  $\text{NO}_2$ . Hierbei entsteht NO und ein Sauerstoffatom, welches mit molekularem Sauerstoff zu Ozon reagiert. Die schnelle Rückbildung von  $\text{NO}_2$  aus NO und einem Peroxiradikal, welches durch die Reaktion von VOC mit OH-Radikalen und Sauerstoff entsteht, ist hierbei von großer Bedeutung. Das entstandene  $\text{NO}_2$ -Molekül steht erneut zur

Ozonbildung zur Verfügung. Die  $\text{NO}_2$ -Photolyse ist somit die treibende Kraft für die Ozonbildung, die durch die Emission der VOC unterstützt wird.

Jährlich werden große Mengen VOC und  $\text{NO}_x$  in die Atmosphäre emittiert [Bundesumweltamt, 2008]. Biogene Emissionsquellen sind Vulkane, Flora und Fauna oder die Ozeane. Anthropogene Emissionen dagegen werden hauptsächlich durch Industrie (insbesondere Lösemittel), Verkehr und Landwirtschaft verursacht. Insgesamt wurden im Jahre 2006 in Deutschland 1348 kt NMVOC (flüchtige Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme von Methan) in die Atmosphäre emittiert, die  $\text{NO}_x$ -Emission lag bei 1394 kt [Bundesumweltamt, 2008].

Auch wenn die relativen Emissionen in den letzten 20 Jahren zurückgegangen sind (NMVOC um 64% und  $\text{NO}_x$  um 51%), haben sie immer noch großen Einfluss auf die atmosphärischen Prozesse. Aus der in die Atmosphäre gelangenden anthropogenen und biogenen Emissionen resultiert eine vermehrte Bildung von Alkoxy-Radikalen durch  $\text{NO}_x$ -Emissionen [Bundesumweltamt, 2008].

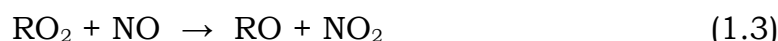
**Tabelle 1.1:** Entwicklung der Emissionen von VOC und  $\text{NO}_x$  in die Atmosphäre in der Bundesrepublik: Emissionsprofile der Jahre 1990–2006 (Angaben in kt) [Bundesumweltamt, 2008].

Jahr	NMVOC	$\text{CH}_4$	$\text{NO}_x$	$\text{CO}_2$
1990	3768	4727	2862	1003557
1992	2930	4274	2476	916483
1994	2210	4036	2226	891378
1996	2005	3732	2048	911347
1998	1932	3299	1919	873185
2000	1613	3081	1815	849038
2002	1451	2755	1640	851198
2004	1402	2361	1532	863558
2006	1349	2185	1394	843433

Tabelle 1.1 zeigt den deutlichen Rückgang der Emissionen von VOC,  $\text{NO}_x$  und Methan in Deutschland. Auch bei der  $\text{CO}_2$ -Emission ist zwischen 1990 und 1998 ein Rückgang zu verzeichnen. Seit 1998 stagniert die Emission allerdings. Das hohe Ausgangsniveau

aller Substanzen im Jahre 1990 ist auf die Wiedervereinigung Deutschlands zurückzuführen, da in den Gebieten der ehemaligen DDR die Emissionen sehr viel höher waren als im Rest Deutschlands. Nachdem die immisionsschutzrechtlichen Regelungen der früheren Bundesrepublik Rechtsverbindlichkeit in ganz Deutschland erlangten und zunehmend emissionsfreie Energieträger verwendet wurden, konnte sich der Trend des Rückgangs von VOC und NO<sub>x</sub> grundsätzlich fortsetzen [EU-Richtlinie, 2008].

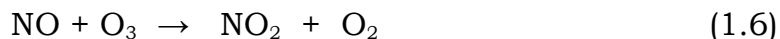
Der oxidative Abbau der VOC wird während der Tagesstunden fast ausschließlich durch den Angriff eines OH-Radikals initiiert [Jenkin *et al.*, 1999]. Bei dieser Reaktion entstehen Alkylradikale und Wasser (Reaktion 1.1). Alkylradikale reagieren mit Sauerstoff zu Alkylperoxy-Radikalen (RO<sub>2</sub>) (Reaktion 1.2). Unter NO<sub>x</sub>-reichen Bedingungen reagieren die Alkylperoxy-Radikale mit NO unter Bildung von Alkoxy-Radikalen (RO) und NO<sub>2</sub>.



Das in Reaktion 1.3 entstandene NO<sub>2</sub> ist Voraussetzung für die Bildung von Ozon. Durch Photolyse von NO<sub>2</sub> bei Wellenlängen  $\lambda < 240$  nm werden Sauerstoff-Atome gebildet, welche dann mit molekularem Sauerstoff zu Ozon reagieren können [Zellner, 1999].

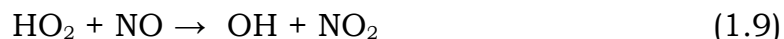
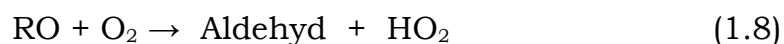


Das entstandene NO kann dann mit Ozon reagieren, wobei Ozon nach Reaktion 1.6 wieder zerstört wird.



Daraus ergäbe sich eine Nettoreaktion, die das gebildete Ozon wieder abbaut und somit keine Änderung der troposphärischen Konzentration bewirkt wird. Somit muss es einen weiteren Reaktionszweig geben, der als Ozonquelle dient. Von entscheidender Bedeutung ist die schnelle Rückbildung des in Reaktion 1.4 entstandenen Stickoxides NO, welches erneut für die Reaktion mit Alkyl-

peroxy-Radikalen zur Verfügung steht und hierbei direkt  $\text{NO}_2$  generiert. Das bei dieser Reaktion entstandene Alkoxy-Radikal RO kann durch Reaktion mit  $\text{O}_2$  ein  $\text{HO}_2$ -Molekül produzieren, welches unter Bildung von OH mit NO wieder zu  $\text{NO}_2$  reagiert.



Das in Reaktion 1.7 und 1.9 entstehende  $\text{NO}_2$  kann ein weiteres Mal photolytisch gespalten werden (Reaktion. 1.4), was erneut zur Bildung von Ozon führt (Reaktion 1.5). Somit wird deutlich, dass bei erhöhter Emission von VOC und starker  $\text{NO}_x$ -Belastung die Ozonproduktion zunimmt. Aus diesem Grund ist es wichtig, die einzelnen Prozesse, die zur vermehrten Bildung von Ozon beitragen, genauestens zu untersuchen.

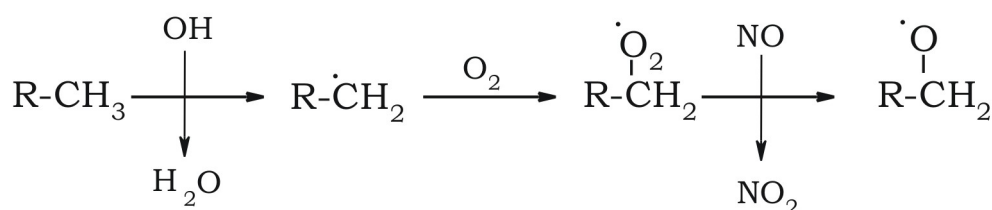
Da wie bereits erläutert, Alkoxy-Radikale durch Ihre Reaktion mit  $\text{O}_2$   $\text{HO}_2$ -Moleküle generieren, ist es wichtig, die Chemie dieser Radikale intensiv zu untersuchen. Um die Reaktionsmöglichkeiten der Alkoxy-Radikale zu erklären, werden diese im folgenden Kapitel intensiv beleuchtet.

---

## 2 **Bedeutung von Alkoxy-Radikalen in der Chemie der Atmosphäre**

---

Alkoxy-Radikale sind wichtige Intermediate in der Chemie der Atmosphäre [Atkinson, 1997b; Batt, 1987; Calvert, 1994; Meunier, 2003; Zellner, 1999]. Wie bereits in der Einleitung erläutert, entstehen sie durch den oxidativen Abbau flüchtiger Kohlenwasserstoffe. Bei Angriff eines OH-Radikals an ein VOC entstehen Wasser und ein Alkylradikal, welches mit Sauerstoff ein Alkylperoxy-Radikal ( $\text{RO}_2$ ) bildet. Bei Anwesenheit von  $\text{NO}_x$  reagieren die Alkylperoxy-Radikale mit NO unter Bildung von Alkoxy-Radikalen (RO) und  $\text{NO}_2$ .

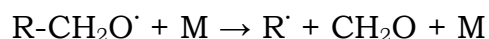


**Abbildung 2.1:** Bildung von Alkoxy-Radikalen in der Atmosphäre durch oxidativen Abbau von VOC

Allgemein können Alkoxy-Radikale unter atmosphärischen Bedingungen bis zu vier miteinander konkurrierende Reaktionen eingehen, die in Abhängigkeit der äußeren Bedingungen wie Druck und Temperatur sowie der Struktur des Radikals unterschiedlich schnell ablaufen. Diese miteinander konkurrierenden Reaktionen, die auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, sind im folgenden einzeln beschrieben:

- *Der thermische Zerfall*

Eine erste Möglichkeit zum Abbau von Alkoxy-Radikalen ist der thermische Zerfall, also eine C-C-Bindungsspaltung, wodurch, abhängig von der Struktur des Radikals, ein Aldehyd bzw. ein Keton sowie ein Alkyl-Radikal entstehen.



Bei sekundären Alkoxy-Radikalen existieren zwei Reaktionskanäle für den Zerfall, wobei derjenige mit dem energetisch niedrigsten Übergangszustand bevorzugt wird [Somnitz, 2000b]. Das aus dem Zerfall resultierende Alkyl-Radikal wird sofort weiter oxidiert und sequentiell bis zum CO<sub>2</sub> abgebaut.

- *Die Reaktion mit NO<sub>x</sub>*

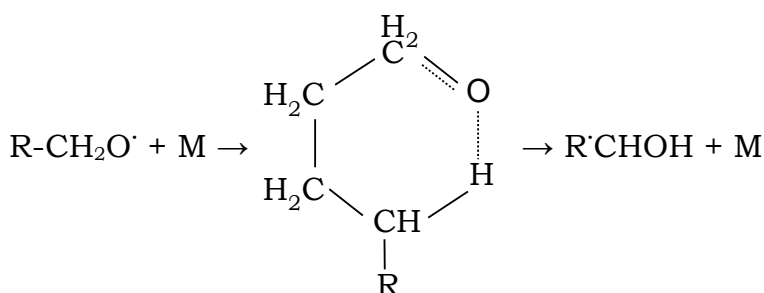
Die Reaktion von Alkoxy-Radikalen mit NO<sub>x</sub> geschieht unter Bildung der entsprechenden Alkylnitrite und -nitrate.



Diese stellen eine temporäre nächtliche Senke für NO<sub>x</sub> dar, am Tag hingegen können die Alkylnitrite bzw. -nitrate durch Photolyse wieder gespalten werden [Röth, 1994; Orlando et al., 2003]. Bei der photolytischen Spaltung der Alkylnitrite und -nitrate wird das NO<sub>x</sub> wieder frei und kann, wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, die Smogbildung beeinflussen.

- *Die Isomerisierung*

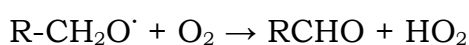
Die Isomerisierung eines Alkoxy-Radikals erfolgt über eine intramolekulare 1,5- bzw. 1,6-H-Verschiebung.



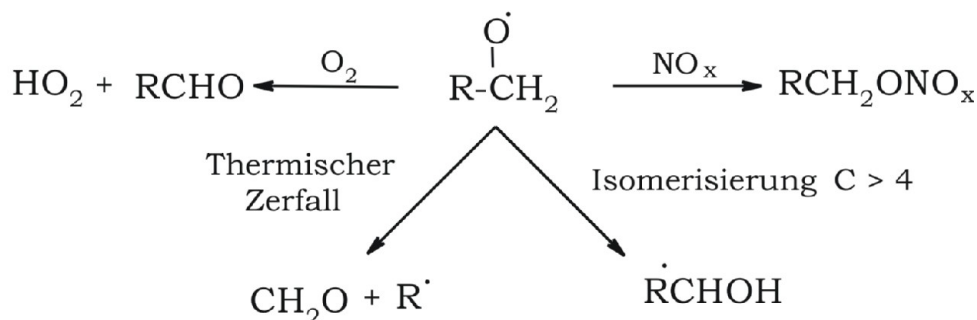
Da hierbei ein möglichst gering gespannter Übergangszustand durchlaufen wird, kann eine Isomerisierung nur bei Alkoxy-Radikalen mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen stattfinden.

- *Die Reaktion mit O<sub>2</sub>*

Bei dieser Reaktion wird vom α-C-Atom ein H-Atom abstrahiert, und es bilden sich in Abhängigkeit der Struktur des Radikals ein Aldehyd bzw. ein Keton und HO<sub>2</sub>, welches im Anschluss mit NO ein OH-Radikal und NO<sub>2</sub> bildet.

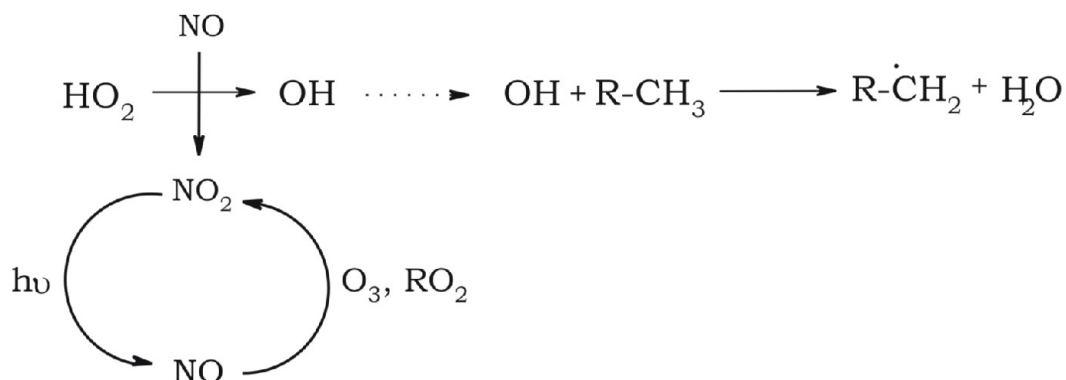


Eine zusammenfassende Darstellung aller Reaktionen ist in Abbildung 2.2 gezeigt.



**Abbildung 2.2:** Mögliche Reaktionen von Alkoxy-Radikalen unter troposphärischen Bedingungen.

Die Reaktion mit Sauerstoff stellt eine der wichtigsten Reaktionen der Alkoxy-Radikale in der Atmosphäre dar. Das bei der Reaktion gebildete  $\text{HO}_2$ -Radikal hat einen sehr großen Einfluss auf das Oxidantien-Niveau der Atmosphäre, da es mit  $\text{NO}$  reagieren und ein  $\text{OH}$ -Radikal bilden kann, welches erneut zur Oxidation organischer Substanzen zur Verfügung steht.

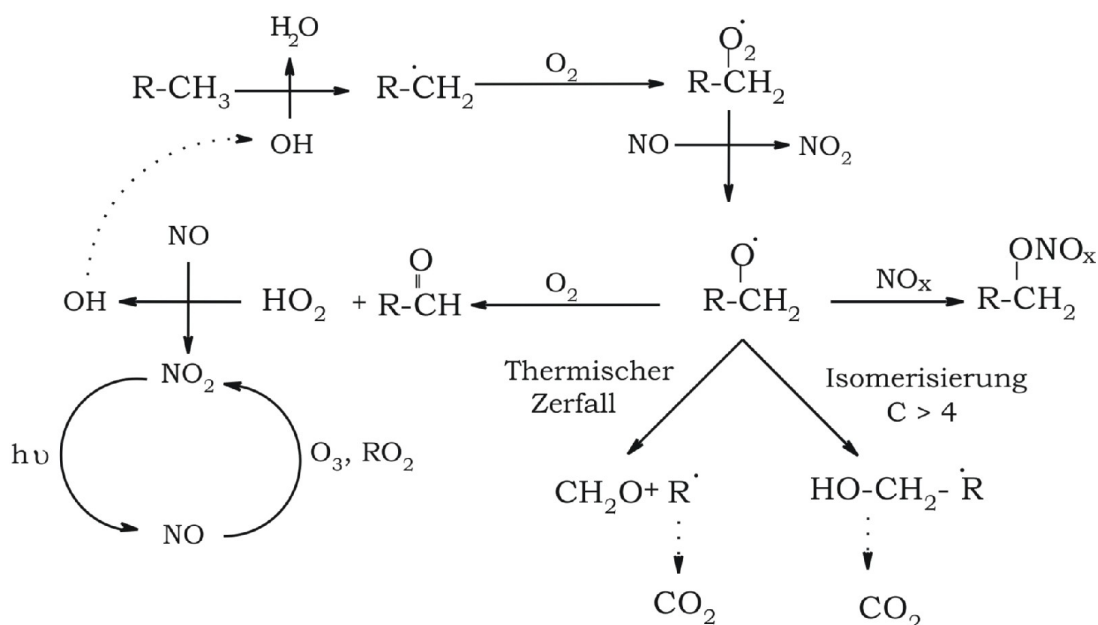


**Abbildung 2.3:** Rückbildung des  $\text{OH}$ -Radikals aus der Reaktion von  $\text{HO}_2$  mit  $\text{NO}$  nach der Reaktion eines Alkoxy-Radikals mit Sauerstoff.

Insgesamt wird also das Oxidantien-Niveau der Atmosphäre aufgrund der Rückbildung des  $\text{OH}$ -Radikals nicht verändert. Zusätzlich kann das bei der Reaktion entstehende  $\text{NO}_2$ -Molekül, wie bereits eingangs erläutert, photolytisch gespalten werden und in der Reaktion mit Sauerstoff Ozon bilden. Somit ergibt sich als Bilanz aus der Reaktion eines Alkoxy-Radikals mit Sauerstoff eine konstantes Oxidantien-Niveau der Atmosphäre ebenso wie die Möglichkeit zur Bildung von Ozon aufgrund der Bildung von  $\text{NO}_x$ .

Weitere Bedeutung erlangen Alkoxy-Radikale als „Transportmittel“ für  $\text{NO}_x$ . Die bei der Reaktion der Alkoxy-Radikale mit Stickoxiden entstehenden Alkylnitrite und -nitrate dienen als Speicher für  $\text{NO}_x$  und können dank Ihrer relativ hohen Lebensdauer die gebildeten Nitrite und Nitrate und damit das gespeicherte  $\text{NO}_x$  abtransportieren.

Zusammenfassend sollen abschließend die Entstehung der Alkoxy-Radikale, die Vielzahl der möglichen Reaktionen und die Bildung der weiteren Produkte beim Abbau der Alkoxy-Radikale veranschaulicht werden.



**Abbildung 2.4:** Alkoxy-Radikale in der Atmosphäre: Entstehung und mögliche Reaktionen unter troposphärischen Bedingungen.

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Reaktionen der intermediär gebildeten Alkoxy-Radikale (RO) mit atmosphärisch relevanten Reaktionspartnern wie  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$  und Stoßpartnern wie  $\text{N}_2$  zu untersuchen und somit einen Beitrag zur Aufklärung des komplexen atmosphärischen Reaktionssystems zu leisten. Von besonderem Interesse war hierbei die Untersuchung der Kinetik des *cyclo*-Hexoxy-Radikals, welches in der Literatur bis dato nicht ausreichend diskutiert wurde und zudem aufgrund seiner cyclischen Struktur zusätzliche Reaktionskanäle zu denen der linearen Alkoxy-Radikale aufweist.



---

## **3            *Experimenteller Aufbau und Messmethodik***

---

### **3.1    *Übersicht***

Zur Untersuchung der Alkoxy-Radikale im Hinblick auf ihre kinetischen und spektroskopischen Eigenschaften wurde in dieser Arbeit die kombinierte Methode aus Laserphotolyse (LP) und laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) verwendet. Durch Laserphotolyse von Alkylnitriten lassen sich Alkoxy-Radikale erzeugen [Demtröder, 1993; Eichler, 1998], die laserinduzierte Fluoreszenz erlaubt die Untersuchung ihrer Reaktionen in der Gasphase [Lotz, 2002]. In den folgenden Kapiteln wird der apparative Aufbau und die Messmethodik erläutert.

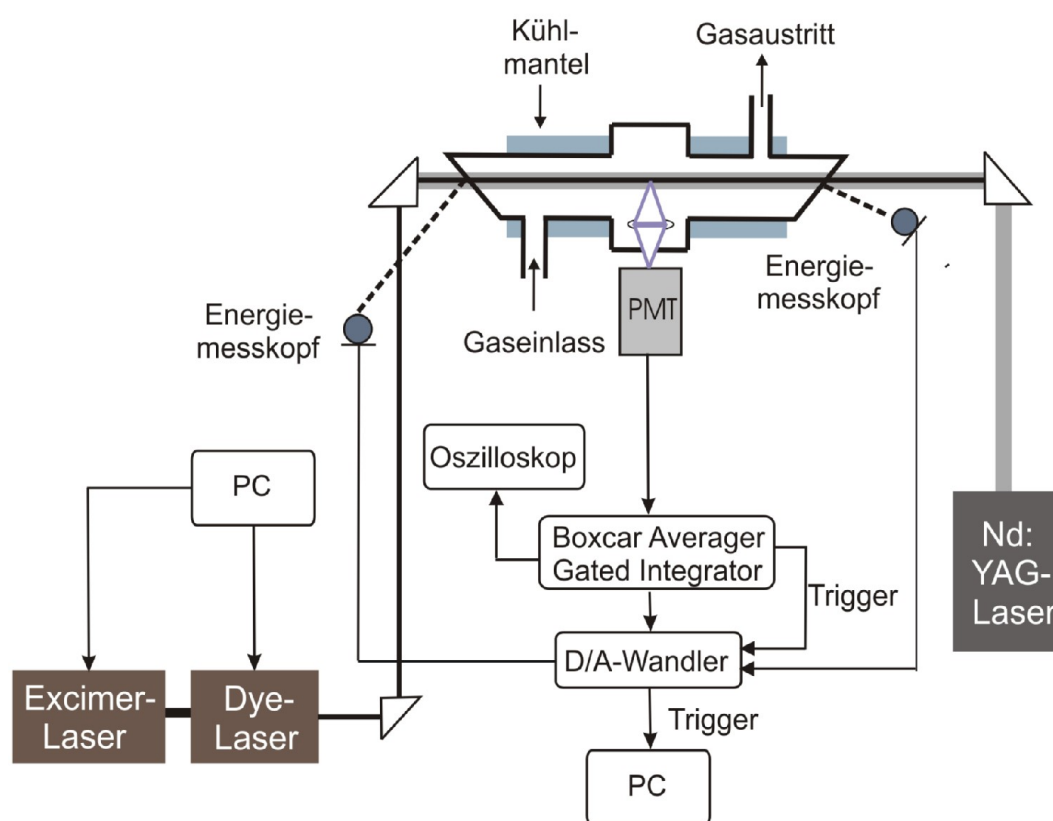
### **3.2    *Messapparatur***

Die zu untersuchenden Radikale wurden mittels Photolyse durch einen Nd:YAG-Laser bei 355 nm durch Frequenzverdreifung der Ausgangsphotolysestrahlung (Third Harmonic Generation, THG) direkt in der Reaktionszelle erzeugt und im Anschluss durch einen Excimer-Laser gepumpten Farbstofflaser elektronisch angeregt. Die Excimer-Laser-Wellenlänge betrug 308 nm (Füllgas: XeCl), die Wellenlänge des Farbstofflaser konnte in Abhängigkeit des zu untersuchenden Radikals und des eingesetzten Farbstoffs über einen Wellenlängenbereich von 320 - 450 nm variiert werden. Die resultierende Fluoreszenz der Radikale wurde mit einem Photomultiplier detektiert.

Zur Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften der Radikale wurden Fluoreszenzanregungsspektren aufgenommen, welche Aufschluss über den elektronisch angeregten Zustand des Radikals geben. Sie wurden bestimmt, indem die Vorläufersubstanzen photolysiert wurden. Die Fluoreszenz der Alkoxy-Radikale wurde mit dem Farbstofflaser in einem zuvor eingestellten Wellenlängenbe-

reich angeregt. Aus den Fluoreszenzanregungsspektren ließen sich die für die Durchführung der kinetischen Untersuchungen benötigten Anregungswellenlängen bestimmen.

Zur Untersuchung der Reaktionskinetik der Alkoxy-Radikale wurden die Alkylnitrite photolysiert, der Farbstofflaser auf eine aus dem Anregungsspektrum ermittelte feste Wellenlänge eingestellt und die Fluoreszenz bei dieser Wellenlänge detektiert. Durch Änderung der Verzögerungszeit  $\Delta t_{\text{Delay}}$  zwischen dem Photolyse-laserpuls und dem Anregungslaserpuls konnten relative Konzentrations-Zeit-Profile des Abbaus des beobachteten Radikals aufgenommen werden. Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Apparatur.



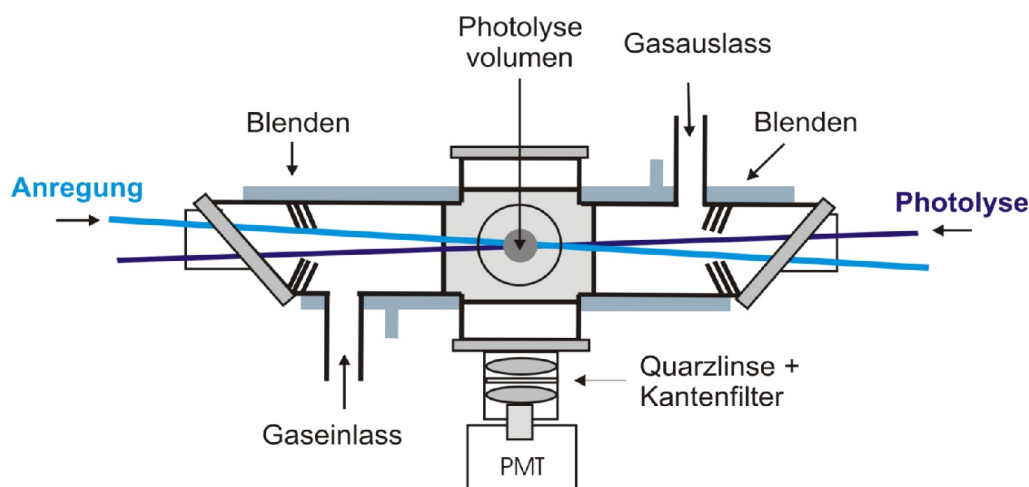
**Abbildung 3.2.1:** Schematischer experimenteller Aufbau der verwendeten LP/LIF-Apparatur zur Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren und der Messung der Reaktionskinetik von Alkoxy-Radikalen.

Der Grundkörper der Messapparatur ist eine doppelwandige Reaktionszelle aus Edelstahl. Diese Zelle besteht aus 6 Edelstahlrohren mit einem Innendurchmesser von 60 mm [Lotz, 2002], an deren jeweiligen Enden Flansche angebracht sind. Die Rohre sind in der

Mitte mit einem Edelstahlwürfel mit einer Kantenlänge von 75 mm [Lotz, 2002] verbunden.

Die Flansche an den Enden der beiden längeren coaxialen Rohre (Länge 300 mm) sind mit Quarzfenstern für den Durchtritt des Photolyse- und des Farbstofflaserstrahls versehen. An einem der kürzeren Arme (Länge 80 mm), welcher senkrecht auf der Reaktionszelle verschweißt ist, befindet sich eine Abbildungsoptik (Quarzlinsen mit Kantenfiltern), welche das detektierte Fluoreszenzlicht auf die Kathode eines Photomultipliers (PMT) fokussiert.

Der Farbstofflaserstrahl und der Photolyselaserstrahl laufen in entgegengesetzter Richtung durch die Reaktionszelle, wodurch sichergestellt wird, dass das Beobachtungsvolumen unterhalb des PMT homogen und vollständig ausgeleuchtet ist. In den langen Armen der Reaktionszelle befinden sich direkt hinter den Ein- und Austrittsfenstern zusätzliche Blenden, mit deren Hilfe die von den Quarzfenstern herrührende Streustrahlung der Laser vom Detektor ferngehalten werden kann. Zudem dienen die Blenden zur Begrenzung des Photolysevolumens auf einen Durchmesser von maximal 15 mm [Lotz, 2002].



**Abbildung 3.2.2:** Querschnitt durch die Reaktionszelle mit Nachweisoptik und den Strahlengängen von Photolyse (Nd:YAG-Laser)- und Anregungslaser (Farbstofflaser).

An den langen Armen befinden sich Swagelok-Anschlüsse, die als Ein- und Auslass für die Gase dienen. Zusätzlich sind an den Swagelok-Anschlüssen die Pumpen und die Druckmessköpfe angeschlossen. Die Verbindung zwischen der Reaktionszelle und Pumpe besteht aus einem Edelstahlwellschlauch. Die Temperatur in der

Reaktionszelle konnte mittels eines Kryostaten (*HAAKE KT90*), welcher direkt mit der Reaktionszelle verbunden ist, variiert und konstant gehalten werden. Um den Reaktor zu isolieren, wurde er an der Außenseite komplett mit Armaflex-Isoliermaterial versehen. Zur Temperaturbestimmung in der Reaktionszelle befindet sich auf der dem PMT gegenüberliegenden Seite ein Widerstandsthermometer (*Pt-100, Haake*), welches direkt unterhalb des Beobachtungsvolumens platziert ist, was eine genaue Temperaturbestimmung möglich macht. Zusätzlich wurden die in der Reaktionszelle herrschenden Temperaturen mit einem externen Thermometer überprüft. Die Temperatur in der Reaktionszelle konnte so auf  $\pm 0.5$  K genau eingestellt werden.

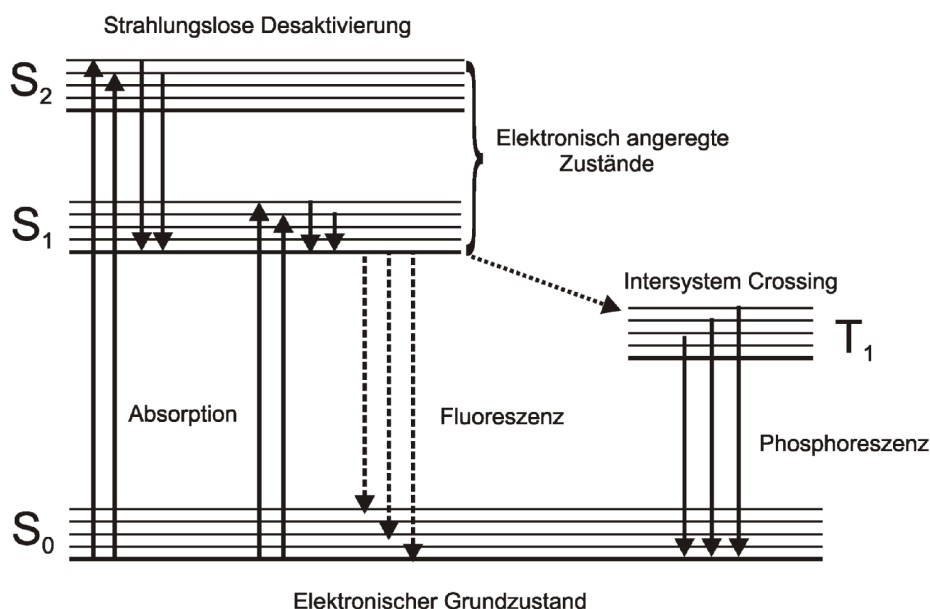
### 3.3 Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenz

Grundlegend für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist das Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenz. Die laserinduzierte Fluoreszenz bildet aufgrund ihrer hohen Nachweisempfindlichkeit eine sehr gute Methode zur Untersuchung schneller Radikalreaktionen in der Gasphase. Hierbei können Radikale bis zu Konzentrationen von etwa  $10^{10}$  Moleküle·cm<sup>-3</sup> nachgewiesen werden. Diese Tatsache beruht auf der hohen spektralen Energiedichte der Laser und der Empfindlichkeit der zur Detektion der Fluoreszenzstrahlung verwendeten Photomultiplier. Aufgrund hoher Strahlungsdichten und somit hoher Energie besteht die Möglichkeit, elektronische Übergänge mit kleinen Übergangswahrscheinlichkeiten anzuregen. Zudem ermöglicht die schmale Bandbreite des Farbstofflasers eine selektive Anregung nahe beieinander liegender Übergänge über einen weiten Spektralbereich.

Wenn Radikale mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken, können sie durch Absorption von Energiequanten aus dem elektronischen Grundzustand  $S_0$  in elektronisch angeregte Zustände  $S_1$ – $S_n$ . Die aufgenommene Energie kann entweder strahlungslos oder aber als elektromagnetische Strahlung wie Fluoreszenz und Phosphoreszenz wieder abgegeben werden. Wenn sich die Radikale nach der Anregung im elektronischen Zustand  $S_1$  befinden, erfolgt zuerst die schnelle Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes. Die beim Übergang aus diesem Zustand in den elektronischen Grundzustand  $S_0$  emittierten Photonen führen zu Fluoreszenzstrahlung. Die Desaktivierung in den

Grundzustand erfolgt hierbei entweder spontan, induziert oder strahlungslos durch Stöße mit anderen Teilchen. Diese Prozesse werden durch die Einstein-Koeffizienten der Emission beschrieben. Die Energie der emittierten Photonen ist immer geringer als die des absorbierten Photons und zu größeren Wellenlängen verschoben.

Neben der Rückkehr in den Grundzustand  $S_0$  kann das Molekül in den ersten angeregten Triplett-Zustand  $T_1$  übergehen (Intersystem Crossing). Dieser Prozess ist strahlungslos und beinhaltet eine Spinumkehr. Aus dem Triplett-Zustand können ebenfalls Photonen abgestrahlt werden. Dieser Vorgang wird Phosphoreszenz genannt und ist sehr langsam, weshalb Phosphoreszenz im Gegensatz zur Fluoreszenz eine viel längere Lebensdauer hat. Zusammenfassend sind diese Prozesse in Abbildung 3.3.1 gezeigt.



**Abbildung 3.3.1:** Entstehung von Fluoreszenz: Anregung in den elektronisch angeregten Zustand  $S_1$  und  $S_2$  und anschließende Fluoreszenz beim Übergang der elektronisch angeregten Zustände in den elektronischen Grundzustand  $S_0$ .

Um die zeitliche Änderung der Radikalkonzentration und somit das Fluoreszenzverhalten der Radikale beschreiben zu können, muss man die Desaktivierung der Radikale im elektronisch angeregten Zustand betrachten. Wie bereits zuvor erläutert, kann die Desaktivierung in den elektronischen Grundzustand entweder spontan, induziert oder strahlungslos erfolgen.

Die zeitliche Änderung der Radikalkonzentration ergibt sich aus dem Produkt der Summe aller möglichen Emissionsprozesse und der Reaktionsgeschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung durch Stöße mit anderen Reaktionspartnern M.

$$-\frac{d[N_f]}{dt} = [N_f] \cdot \left( \sum_i (A_{f \rightarrow i} + B_{f \rightarrow i} \cdot \rho(v)) + \sum_M (k_M \cdot [M]) \right) \quad (\text{Gl. 3.3.1})$$

- [N<sub>f</sub>]: Konzentration der elektronisch angeregten Radikale  
A<sub>fi</sub>: Einstein-Koeffizient der spontanen Emission des Übergangs f → i  
B<sub>fi</sub>: Einstein-Koeffizient der induzierten Emission des Übergangs f → i  
ρ(v): Spektrale Energiedichte des Farbstofflasers  
i: Rovibronischer Zustand im elektronischen Grundzustand  
f: Rovibronischer Zustand im elektronisch angeregten Zustand  
k<sub>M</sub>: Geschwindigkeitskonstante der Stoßdesaktivierung  
[M]: Konzentration des Stoßpartners M

Wenn allerdings die Pulsdauer des Anregungslasers sehr kurz ist, erfolgt die Emission hauptsächlich spontan. In diesem Fall kann die induzierte Fluoreszenzstrahlung vernachlässigt werden. Gleichung 3.3.1 vereinfacht sich zu:

$$-\frac{d[N_f]}{dt} = [N_f] \cdot \left( \sum_i A_{fi} + \sum_M (k_M \cdot [M]) \right) \quad (\text{Gl. 3.3.2})$$

Im Gegensatz zur induzierten Fluoreszenzstrahlung ist die räumliche Ausbreitung der spontanen Fluoreszenz isotrop, das heißt sie breitet sich in alle Raumrichtungen gleichmäßig aus. Somit sind die vom Photomultiplier, der direkt oberhalb des Photolysevolumens platziert ist, detektierten Photonen ein Maß für die Gesamtintensität der spontanen Fluoreszenz.

Daraus ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität I und der Konzentration der elektronisch angeregten Radikale:

$$I \sim \frac{d[N_p]}{dt} \sim [N_f] \cdot \sum_i A_{fi} \quad (\text{Gl. 3.3.3})$$

- I: Intensität der spontanen Fluoreszenzstrahlung  
d[N<sub>p</sub>]/dt: detektierter Photonenstrom

Aus Gleichung 3.3.3 wird ersichtlich, dass die gemessene Strahlungsintensität der Fluoreszenz proportional zur Konzentration der angeregten Radikale ist. Deswegen bietet die Fluoreszenzmessung

die Möglichkeit, eine Änderung der Radikalkonzentration durch Änderung der Fluoreszenzintensität zu bestimmen.

In dieser Arbeit werden die zu untersuchenden Radikale durch die Photolyse von Alkylnitriten mit einem Nd:YAG-Laser erzeugt. Aus der Intensität der Laserstrahlung kann auf die erzeugte Photonenzahl geschlossen werden. Die von einem Medium absorbierte Photonenzahl berechnet sich wie folgt:

$$N_{\text{Photon}}^{\text{abs}} = N_{\text{Photon}}^0 - N_{\text{Photon}}^{\text{trans}} \quad (\text{Gl. 3.3.4a})$$

$$N_{\text{Photon}}^{\text{abs}} = N_{\text{Photon}}^0 \cdot (1 - \exp[-\sigma(\lambda) \cdot [\text{RONO}] \cdot l]) \quad (\text{Gl. 3.3.4b})$$

$N^{\text{abs}}$	Anzahl der absorbierten Photonen
$N^0$	Anzahl der eingestrahnten Photonen
$N^{\text{trans}}$	Anzahl der nicht absorbierten Photonen
$\sigma(\lambda)$ :	Absorptionsquerschnitt des Alkylnitrits bei einer spezifischen Wellenlänge [ $\text{cm}^2$ ]
$[\text{RONO}]$ :	Konzentration des Alkylnitrits [ $\text{cm}^{-3}$ ]
$l$ :	Länge der Absorptionsstrecke [cm]

Für kleine Absorptionsquerschnitte kann der Exponentialterm aus Gleichung 3.3.4a linearisiert werden. Es ergibt sich aus Gleichung 3.3.4b für die Menge der absorbierten Photonen:

$$N_{\text{Photon}}^{\text{abs}} = N_{\text{Photon}}^0 - N_{\text{Photon}}^{\text{trans}} = N_{\text{Photon}}^0 \cdot (\sigma(\lambda) \cdot [\text{RONO}] \cdot l) \quad (\text{Gl. 3.3.5})$$

Um die Radikalkonzentration innerhalb der Reaktionszelle bestimmen zu können, wird die absorbierte Photonenzahl auf das ausgeleuchtete Zellvolumen  $V$  normiert und die Quantenausbeute für die Dissoziation, die bei der Photolyse der Alkylnitrite einen Wert von 1 hat, berücksichtigt. Die Quantenausbeute gibt das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen wieder, also das Verhältnis der zerfallenen Moleküle zur Anzahl der angeregten Moleküle. Somit ergibt sich für die Radikalkonzentration in der Reaktionszelle:

$$\frac{N_{\text{Photon}}^{\text{abs}}}{V} = \frac{N_{\text{Photon}}^0}{A \cdot l} \cdot \sigma(\lambda) \cdot [\text{RONO}] \cdot l \cdot \Phi \quad (\text{Gl. 3.3.6})$$

$$\frac{N_{\text{Photon}}^{\text{abs}}}{V} = n_{\text{Photon}}^0 \cdot \sigma(\lambda) \cdot [\text{RONO}] \cdot \Phi = [\text{RO}] \quad (\text{Gl. 3.3.7})$$

Aus Gleichung 3.3.7 ergibt sich eine Abhängigkeit der Radikalkonzentration von der Photonendichte bzw. Intensität des Photolyse-

selaserpulses. In den Gleichungen 3.3.8 und 3.3.9 ist der Zusammenhang der Abhängigkeit der Konzentrationen angeregter Radikale von der Intensität des Anregungslaserpulses des Farbstofflasers zu sehen.

$$I_F \sim [RO^*] \sim N_{\text{Photon}}^{\text{Anregung}} \sim I_{\text{Anregung}} \quad (\text{Gl. 3.3.8})$$

$$I_F \sim [RO^*] \sim [RO] \sim N_{\text{Photon}}^{\text{Photolyse}} \sim I_{\text{Photolyse}} \quad (\text{Gl. 3.3.9})$$

Die Konzentration der Radikale ist proportional zur detektierten Fluoreszenzintensität. Diese Proportionalität ermöglicht die Auswertung der in den Messungen erhaltenen Fluoreszenzabklingkurven nach der Methode *pseudo*-erster Ordnung. Auf die detaillierte Auswertung sei an dieser Stelle auf Kapitel 4.4 verwiesen.

## 3.4 Verwendete Lasersysteme

Zur Photolyse der Alkylnitrite wurde ein Nd:YAG-Laser bei 355 nm verwendet. Zur anschließenden Anregung der generierten Alkoxy-Radikale diente ein Excimer-Laser gepumpter Farbstofflaser, dessen Wellenlänge variabel auf die für das jeweilige zu untersuchende Radikal einstellbar war. Die verwendeten Lasersysteme werden im Folgenden beschrieben. Die technischen Daten finden sich tabellarisch aufgeführt im Anhang (Kapitel 8).

### 3.4.1 Nd:YAG-Laser

Die Alkoxy-Radikale wurden durch Photolyse von Alkylnitriten mittels eines Nd:YAG-Laser (*Infinity™*, *Coherent*) generiert. Nd:YAG-Laser werden mit Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Kristallen betrieben und emittieren im einfachen Betrieb IR-Strahlung bei 1064 nm. Durch Frequenzverdopplung bzw. Frequenzverdreifachung können Wellenlängen von 532 nm (Zweite Harmonische, SHG) und 355 nm (Dritte Harmonische, THG) erreicht werden. Trotz des kleinen Strahlprofils hat der Nd:YAG-Laser eine sehr hohe Pulsenergie. Die IR-Ausgangsenergie des Lasers kann über einen Bereich von 50-300 mJ variiert werden [*Coherent*, 1982]. Für die Messungen in dieser Arbeit wurde der Nd:YAG-Laser bei 355 nm in der Dritten Harmonischen betrieben; die IR-Energie wurde auf 250 mJ eingestellt. Die resultierende Energie des Lasers im Detektionsvolumen betrug bei diesen Einstellungen  $107 \pm 1$  mJ.



### 3.4.2 Excimer-/Farbstofflasersystem

Zur elektronischen Anregung der Alkoxy-Radikale wurde ein Excimer-Laser (*EMG 101, Lambda Physik, genutzte Wellenlänge 308 nm*) gepumpter Farbstofflaser (*FL 2002, Lambda Physik*) verwendet. Zur Wellenlängenselektion ist der Farbstofflaser mit einem holographischen Gitter mit 2400 Linien/nm ausgestattet, welchem ein Teleskop mit 25-facher Vergrößerung vorgeschaltet ist. Die Wellenlänge konnte durch Verstellen des Rückkopplungsgitters in minimal  $6 \cdot 10^{-4}$  nm-Schritten variiert werden. Die benötigte Wellenlänge wurde entweder manuell oder mit einem Steuergerät (*FL 500 Scan Control, Lambda Physik*) eingestellt.

Durch die Verwendung verschiedener Farbstoffe und unterschiedlicher Pumpwellenlängen der jeweiligen Farbstoffe bietet der Farbstofflaser die Möglichkeit, Wellenlängen in einem Bereich von 330-755 nm zu generieren. Die Energien eines Laserpulses können in Abhängigkeit der Konversionseffizienz des Farbstoffes variieren. Der in dieser Arbeit verwendete Farbstoff DMQ lieferte eine Konversionseffizienz von 9% und Laserenergien von 15 mJ pro Puls [*Lambda Physics, 1980*].

### 3.5 Signalverarbeitung und Detektion

Zur Durchführung der kinetischen Experimente und der spektroskopischen Untersuchungen wurde die von den Alkoxy-Radikalen emittierte Fluoreszenzstrahlung auf einen sich senkrecht zur Reaktionszelle befindlichen Photomultiplier (*Thorn EMI 9789 QB, Products for Research Inc.*) fokussiert und von diesem detektiert. Aufgrund der Isotropie der Fluoreszenz ist vor dem Photomultiplier eine Kombination aus zwei Quarzlinsen angebracht. Diese Linsen sammeln das Fluoreszenzlicht und fokussieren es auf die Kathode des Photomultipliers. Durch die Verwendung von Kantenfiltern vor dem Photomultiplier konnte die von den Lasern herrührende Streustrahlung von der zu detektierenden Fluoreszenz getrennt werden, da diese gegenüber den Anregungswellenlängen in den längerwelligen Bereich verschoben ist. Das PMT-Signal wird von einem regelbaren Widerstand begrenzt, der variabel zwischen 10  $\Omega$  und 1 M $\Omega$  einstellbar ist. Für die Messungen wurde der Widerstand auf 80  $\Omega$  eingestellt, da bei diesem Wert das Signal-Rausch-Verhältnis am größten war. Die Signale wurden an einen Boxcar-Averager/Gated-Integrator (*BA/GI SR250, Stanford Research Sys-*

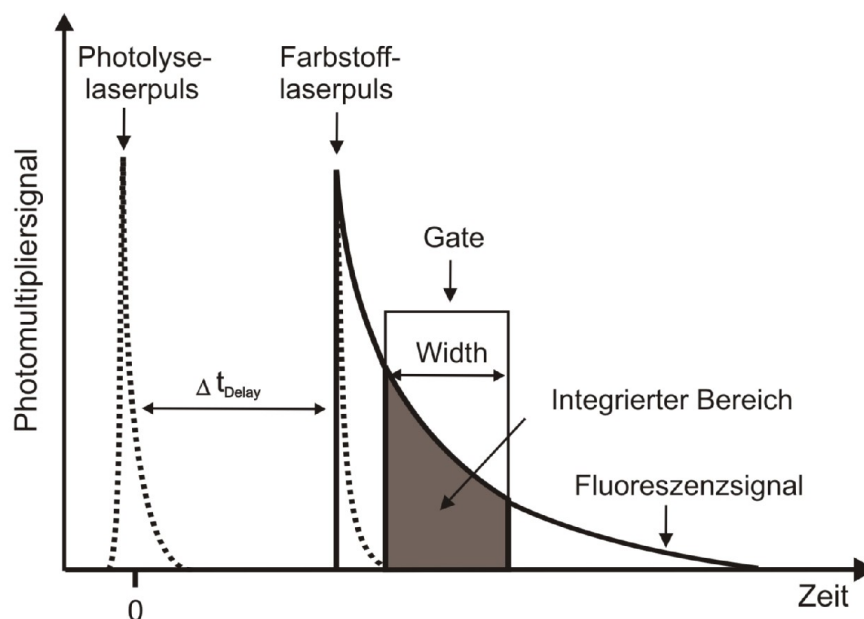
tems) weitergeleitet. Dieser mittelt die Werte des PMT und integriert die gemittelten analogen Werte, welche von einem A/D-Wandler (SRS CI 245, *Stanford Research Systems*) in digitale Werte umgerechnet werden. Die Intensitäten von Photolyse- und Anregungslaser werden während der gesamten Messung mit Hilfe von Energiemessköpfen (*Radiant Dyes*, PEM 50, 1,24 V/J) detektiert, anschließend verstärkt und dann an einen Spitzenwertdetektor weitergeleitet, der die Signalspannung lange genug hält, um den Energiewert dann ebenfalls an den A/D-Wandler weiterzuleiten.

Die Messsignale werden auf die Laserintensitäten normiert und die umgewandelten Signale an einen Messrechner weitergeleitet. Sowohl die Laserintensitäten als auch der Verlauf der Messungen konnten zusätzlich mit einem digitalen Speicheroszilloskop (*Modell 9414*, 150 MHz, *LeCroy*) kontrolliert werden. Die Messsignale, die von der Verarbeitungseinheit an den Computer weitergeleitet werden, geben den Fluoreszenzverlauf der Alkoxy-Radikale direkt wieder und lassen somit eine direkte Überprüfung der Ergebnisse und eine sofortige Auswertung zu.

Zur Aufnahme der Fluoreszenzprofile wurde die Verzögerungszeit zwischen dem Photolyselaserpuls und dem Anregungslaserpuls variiert. So ließ sich der zeitliche Verlauf der Konzentrationsänderung der Radikale im Rahmen der Messungen verfolgen. Da die Fluoreszenzlebensdauer eines elektronisch angeregten Radikals zeitlich begrenzt ist, wurde das Photomultiplier-Signal nur während eines bestimmten Zeitintervalls nach dem Anregungslaserpuls aufgenommen. Das vom Photomultiplier ausgegebene Spannungssignal liefert einen Spannungswert, der der Konzentration des Radikals proportional ist (Kapitel 2.3).

Die Öffnungszeit (Width) des Integrationsfensters (Gate) wurde dabei vor jeder Messung den experimentellen Bedingungen und dem spezifischen Fluoreszenzverhalten des zu untersuchenden Radikals angepasst. Die Verzögerungszeit zwischen dem Photolyselaserpuls und dem Anregungslaserpuls wurde in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und untersuchtem Radikal den jeweiligen Bedingungen auf einen festen Wert eingestellt. Sie konnte zwischen 1 ns und 1 ms variiert werden.

Die Einstellungen wurden zu Beginn eines jeden Experimentes überprüft, indem die Verzögerungszeit dem Abklingverhalten des Radikals angepasst wurden.

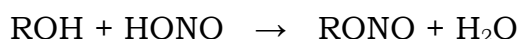


**Abbildung 3.5.1:** Aufnahme der Messwerte für eine feste Verzögerungszeit  $\Delta t_{\text{Delay}}$  zwischen dem Photolyselaserpuls (Nd:YAG-Laser) und dem Anregungslaserpuls (Farbstofflaser).

Jeder Messwert wurde über 30 - 50 Punkte gemittelt. Zusätzlich wurde jede einzelne Messreihe mindestens dreimal wiederholt, um reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten.

### 3.6 Darstellung der Alkylnitrite

Die Alkylnitrite, die nicht käuflich erworben werden konnten, wurden nach der Methode von Noyes [1943] synthetisiert.



In einem 500 ml-Dreihalsrundkolben wurden 0.55 mol Natriumnitrit (38.0 g) in 150 ml Wasser gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wurde eine eisgekühlte Lösung von 10 ml Wasser, 0.25 mol konzentrierter Schwefelsäure (13.6 ml) und 0.5 mol des entsprechenden Alkohols zugetropft. Dies geschah so langsam, dass die Temperatur auf  $\pm 1$  °C konstant gehalten werden konnte und keine Gasentwicklung zu erkennen war. Nach der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch für einige Minuten im Eisbad stehen gelassen, um eine saubere Trennung der beiden bei der Reaktion entstandenen Phasen zu gewährleisten. Anschließend

wurde die organische Phase in einem Scheidetrichter zweimal mit einer Mischung aus Natriumbicarbonat und Natriumchlorid in Wasser extrahiert und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Zur Aufbewahrung wurden die Alkylnitrite im Gefrierschrank gelagert. Da sich Alkylnitrite laut Noyes [1943] langsam zersetzen, wurden sie maximal 3 Wochen nach der Synthese aufbewahrt.

Zur Überprüfung der Reinheit wurden UV-Spektren (Kapitel 4, Spektroskopische Charakterisierung) und IR-Spektren (Kapitel 8, Anhang) aufgenommen. Die Herstellung von Gasmischungen aus den Alkylnitriten erfolgte über das an die Messapparatur angeschlossene Gasdosiersystem (Anhang, Kapitel 8), durch Ausfrieren der flüssigen Probe und anschließendes Verdampfen in 20 L-Glas Kolben.

Die Konzentration der Reaktanden im Vorratskolben und in der Reaktionsmischung lassen sich mit Hilfe des idealen Gasgesetzes berechnen.

$$[\text{RONO}] = \frac{x_{\text{RONO}} \cdot F_{\text{RONO}}}{\sum_n F_{\text{RONO}}} \cdot \frac{p \cdot N_A}{R \cdot T} \quad (3.6.1)$$

[RONO]:	Konzentration des Alkylnitrits im Vorratskolben [cm <sup>-3</sup> ]
x <sub>RONO</sub> :	Molenbruch des Alkylnitrits in der Vorratsmischung
F <sub>RONO</sub> :	Fluss der Gasmischung durch die Reaktionszelle [cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]
p:	Gesamtdruck in der Reaktionszelle [mbar]
T:	Temperatur in der Reaktionszelle [K]

Die Gasmischung wurden mit einer Geschwindigkeit von 20 cm·s<sup>-1</sup> durch die Reaktionszelle geströmt. An das Gasdosiersystem sind zwei Druckmessköpfe (*MKS Instruments Inc., 10 - 1000 Torr*) angeschlossen, mit deren Hilfe die Gasmischungen hergestellt wurden. Diese Gasmischungen wurden über kalibrierte Massendurchflussregler (*FC 260, MFC Tylan*) in die Zelle eingeleitet. Hierbei standen Regler mit Durchflussraten von 100 sccm - 5 slm zur Verfügung. Zur Evakuierung des Gasdosiersystems stand eine Drehschieberpumpe (*AEG, Typ AD 71 KZ 4, 50 Hz*) zur Verfügung. Der Druck in der Reaktionszelle konnte über einen Druckkonstanthalter (*MR 16, Leybold*) manuell eingestellt und über einen Druckmesskopf (*MKS Instruments Inc, 760 Torr*) hinter der Zelle kontrolliert werden.

---

## **4        *Spektroskopische Charakterisierung und Datenverarbeitung***

---

### **4.1    *Übersicht***

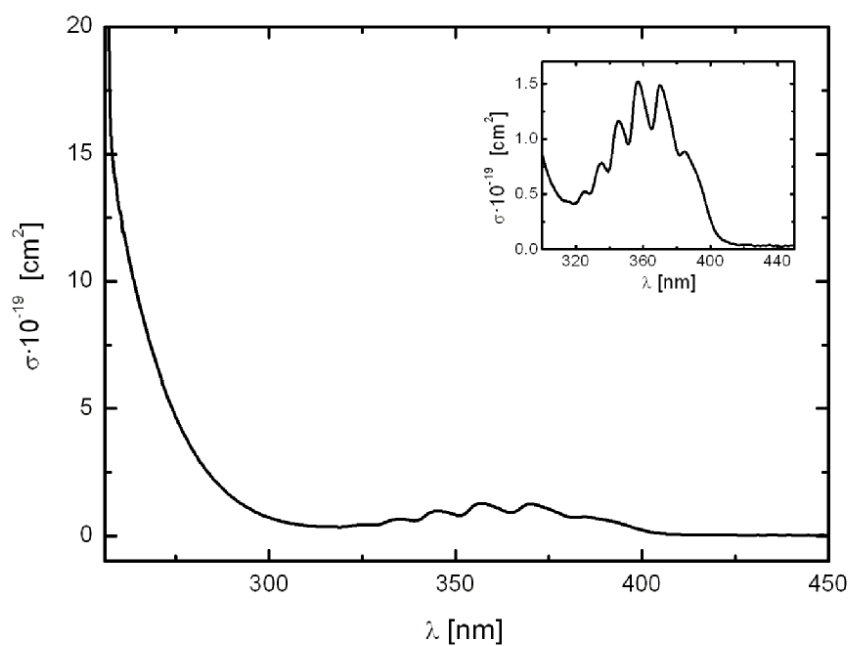
Reaktionskinetische Untersuchungen von Alkoxy-Radikalen setzen die Kenntnis ihrer spektroskopischen Eigenschaften voraus. Da jedoch die meisten Alkoxy-Radikale bereits eingehend spektroskopisch untersucht wurden [Carter *et al.*, 2001; Gopalakrishnan *et al.*, 2003a; Gopalakrishnan *et al.*, 2003b; Lotz *et al.*, 2000; Lotz *et al.*, 2001; Mund *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2005; Zu *et al.*, 2004], soll in diesem Kapitel auf deren Spektroskopie nur kurz eingegangen werden. Zur Charakterisierung der Alkylnitrite wurden UV-Spektren aufgenommen.

Die nach der Photolyse generierten Alkoxy-Radikale wurden mit Hilfe von Fluoreszenzanregungsspektren charakterisiert. Zur Überprüfung der vollständigen Umsetzung der Alkohole zu Alkylnitriten wurden IR-Spektren der Alkylnitrite aufgenommen, die im Anhang abgebildet sind. (Abbildung 8.3.1 - Abbildung 8.3.3).

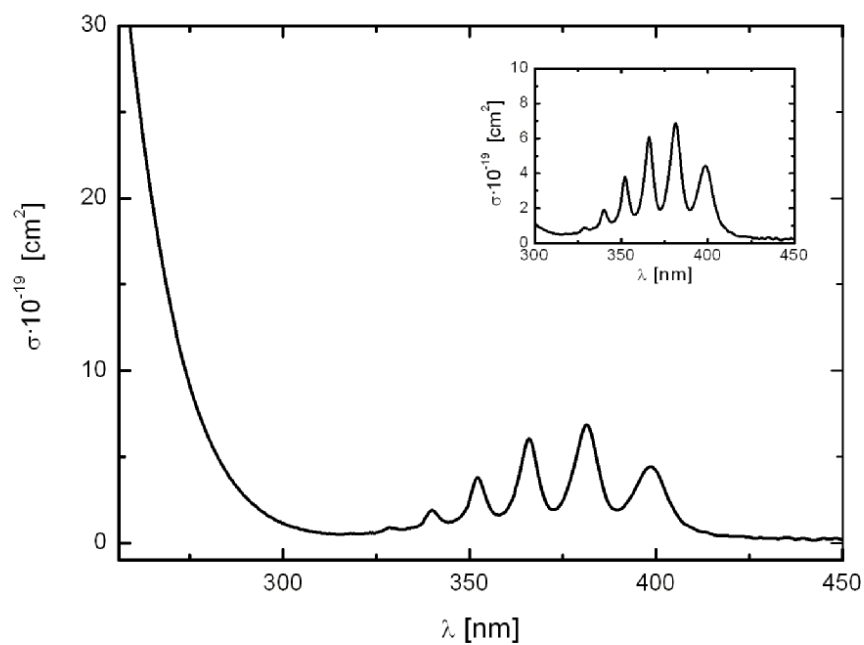
### **4.2    *UV-Absorptionsspektren der Alkylnitrite***

Zur Bestimmung der Reinheit der Alkylnitrite wurden UV-Absorptionsspektren der flüssigen und gasförmigen Verbindungen mit einem UV-VIS-Spektrometer Carey 300 Bio (*Varian*) aufgenommen. Die Spektren der gasförmigen Alkylnitrite wurden gemessen, indem ein am Boden der Küvette befindliches Tröpfchen der reinen Substanz langsam bis auf 310 K erhitzt und das Spektrum in der über dem Tröpfchen entstandenen Gasphase aufgenommen wurde.

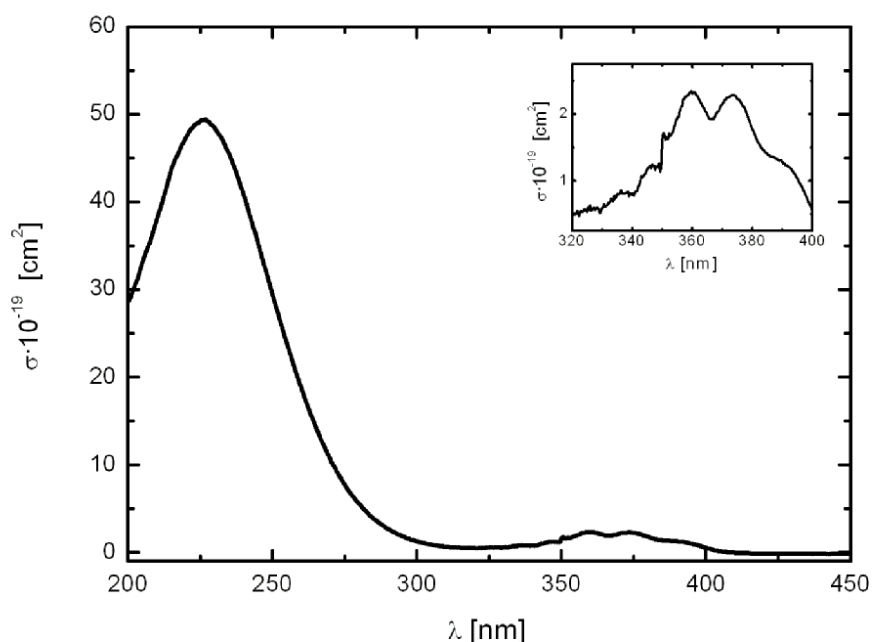
Die UV-Spektren des 2-Butylnitrits, des tert-Butylnitrits und des *cyclo*-Hexylnitrits sind in den unten folgenden Abbildungen (Abbildung 4.2.1, 4.2.2 und 4.2.3) nacheinander gezeigt.



**Abbildung 4.2.1:** UV-Absorptionsspektrum von 2-Butylnitrit,  $T = 310$  K.



**Abbildung 4.2.2:** UV-Absorptionsspektrum von tert-Butylnitrit,  $T = 310$  K.

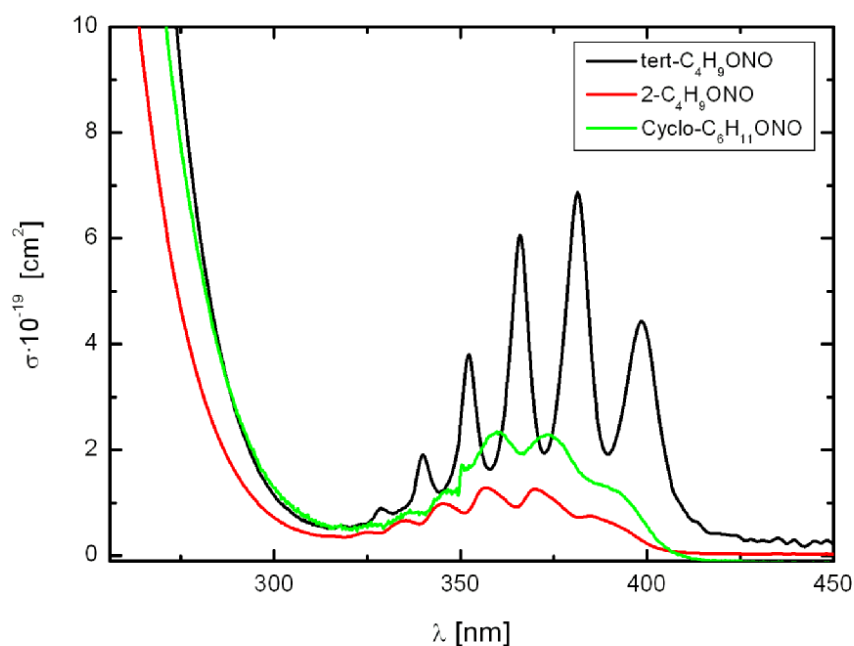


**Abbildung 4.2.3:** UV-Absorptionsspektrum von cyclo-Hexylnitrit,  $T = 310\text{ K}$ .

Alle Spektren zeigen die für Alkylnitrite typische Bandenstruktur im Bereich von 320 - 400 nm und ein Maximum oberhalb von etwa 220 nm, welches charakteristisch für den ( $n \rightarrow \sigma^*$ )-Übergang der Nitritgruppe ist [Hesse *et al.*, 1991; Lotz, 2002]. Ebenso zu erkennen ist die strukturierte schwächere Bande des ( $n, \pi^*$ )-Überganges um etwa 370 nm, welche von der Anregung der N=O-Schwingung im elektronisch angeregten Zustand des Alkylnitrits herrührt.

Die UV-Signale der Alkylnitrite sind in Abhängigkeit Ihrer Struktur von unterschiedlicher Schärfe. Diese Unterschiede sind auf Konformerengleichgewichte zurückzuführen. Im Gleichgewicht existieren je nach Struktur des Alkylnitrits mehrere Isomere nebeneinander, deren Absorptionsbanden nah beieinander liegen. Dies führt zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden. Somit ist eine spektroskopische Trennung der Isomere nicht möglich.

Zur Verdeutlichung der Unterschiede der Absorptionsspektren der untersuchten Alkylnitrite sind die Spektren in Abbildung 4.2.4 zusammengefasst.



**Abbildung 4.2.4:** Zusammenfassende Auftragung der UV-Absorptionsspektren der verwendeten Alkylnitrite,  $T = 310\text{ K}$ .

Durch die Koexistenz mehrerer Konformere ändert sich die Schärfe der UV-Signale. Die Absorptionsbanden primärer Alkylnitrite sind schärfer als die sekundärer und diese schärfer als die der cyclischen Alkylnitrite. Wenn viele Konformere nebeneinander vorliegen, ergeben sich breitere Absorptionsbanden; wenn nur ein Konformer vorhanden ist, sind die UV-Banden schärfer. Das tert-Butylnitrit, welches sehr scharfe Absorptionsbanden hat, ist aufgrund seiner tertiären Struktur sterisch gehindert. Es gibt nur ein mögliches Konformer. Im Gegensatz hierzu hat das *cyclo*-Hexylnitrit ein equatoriales und ein axiales Konformer, woraus breitere Absorptionsbanden resultieren.

**Tabelle 4.2.1:** Absorptionsquerschnitte für die verwendeten Alkylnitrite bei  $355\text{ nm}$ ,  $T = 310\text{ K}$ .

$T\text{ [K]}$	$\sigma_{355\text{ nm}} [10^{-19}\text{ cm}^2]$
<i>tert</i> -Butylnitrit	$1.8 \pm 0.3$
2-Butylnitrit	$1.4 \pm 0.2$
<i>cyclo</i> -Hexylnitrit	$2.0 \pm 0.1$



Die Absorptionsquerschnitte der jeweiligen Alkylnitrite für die Photolysewellenlänge bei 355 nm konnten aus den Spektren entnommen werden. Sie werden zur Berechnung der Radikalkonzentration im Photolysevolumen benötigt (siehe Kapitel 3.3.4).

Die Absorptionsquerschnitte der untersuchten Alkylnitrite stehen in guter Übereinstimmung zu den von anderen Arbeitsgruppen angegebenen Werten [Deng et al., 2000; Lotz, 2000].

## 4.3 Fluoreszenzanregungsspektren der Alkoxy-Radikale

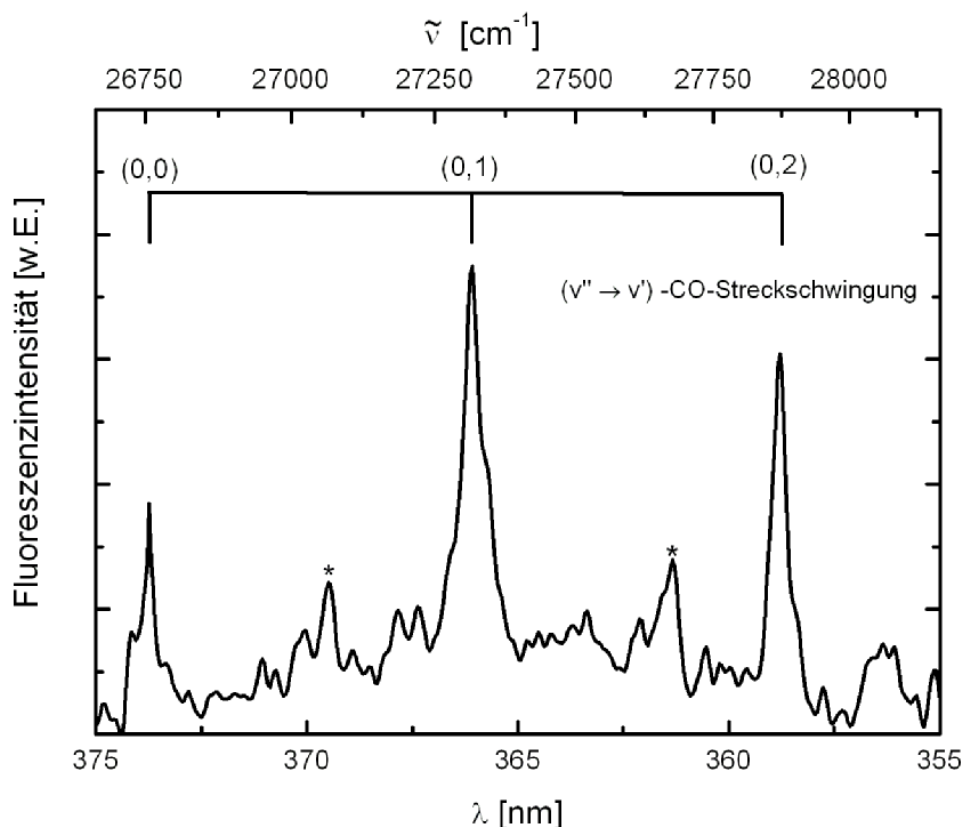
Um die Kinetik der Alkoxy-Radikale untersuchen zu können, mussten Fluoreszenzanregungsspektren aufgenommen werden. Diese liefern Informationen über die elektronisch angeregten Zustände des Radikals. Alkoxy-Radikale zeigen einen elektronischen Übergang im nahen UV-Bereich. Dieser Übergang wird von der CO-Streckschwingungsprogression des elektronisch angeregten Zustandes gekennzeichnet, da sich die CO-Bindungslänge beim Übergang in den elektronisch angeregten Zustand vergrößert.

Zur Aufnahme aller Spektren wurden die jeweiligen Vorläufermoleküle bei 355 nm (Nd:YAG) photolysiert und die resultierenden Alkoxy-Radikale in einen Wellenlängenbereich von 340 – 380 nm angeregt. Die erhaltenen Spektren weisen mehrere ausgeprägte Banden auf, die charakteristisch für das jeweilige Radikal sind. Zur Überprüfung wurden kinetische Untersuchungen bei verschiedenen Anregungs-Wellenlängen durchgeführt, um sicherzugehen, dass die Messungen nicht von eventueller Nitritfluoreszenz überlagert und somit die Ergebnisse verfälscht werden.

Das Fluoreszenzanregungsspektrum des 2-Butoxy-Radikals wurde bei einer Temperatur von 295 K und einer Alkylnitritkonzentration von  $\sim 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  bei einer Photolysefrequenz von 5 Hz gemessen. Die Verzögerungszeit zwischen Photolyse- und Anregungslaser betrug 60  $\mu\text{s}$ ; die Wellenlänge des Farbstofflasers wurde in 0.06 nm-Schritten variiert.

Im Fluoreszenzanregungsspektrum des 2-Butoxy-Radikals finden sich drei intensive vibronische Banden bei 373.7, 365.9 und 358.8 nm, deren Progression der CO-Streckschwingung des elektronisch angeregten Zustands zuzuordnen sind. Der mittlere Bandenabstand beträgt  $560 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ , der (0,0)-Bandenursprung

konnte der Bande  $26740\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Zusätzlich zu diesen drei Banden konnten zwei weitere Banden mit einem Abstand von  $615 \pm 5\text{ cm}^{-1}$  aus dem Spektrum entnommen werden, die mit einem (\*) gekennzeichnet sind. Aufgrund Ihres Abstandes voneinander können diese Banden nicht von der der CO-Streckschwingung herrühren. Sie können eventuell einer unbekannten Schwingung zuzuordnen sein [Lotz, 2001].

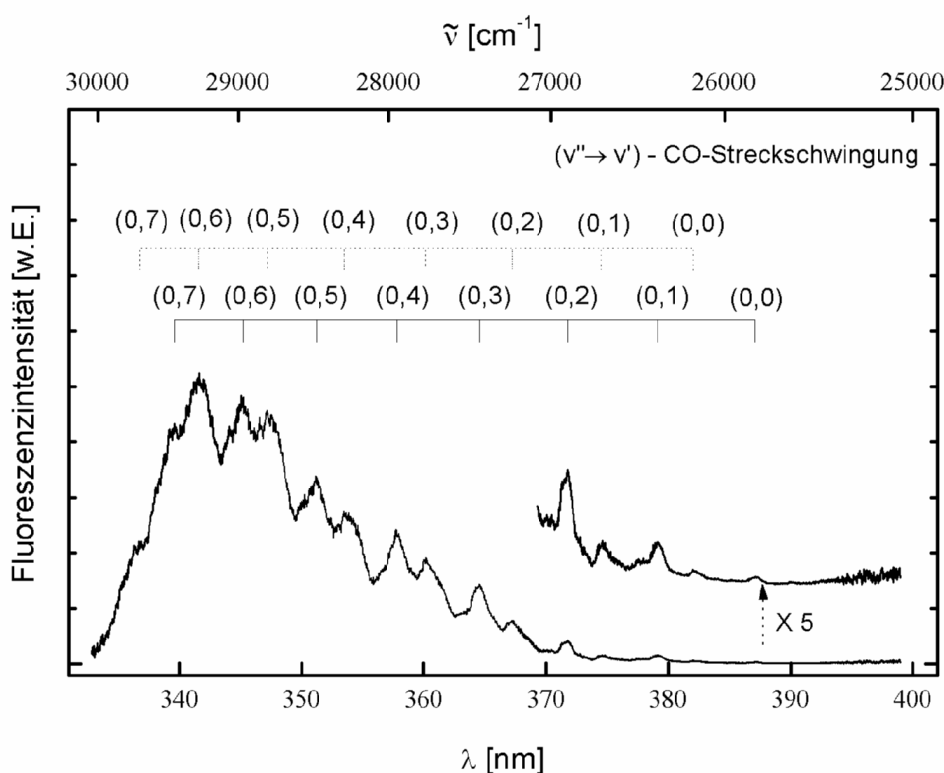


**Abbildung 4.3.1:** Fluoreszenzanregungsspektrum des 2-Butoxy-Radikals aus der Photolyse von 2-Butylnitrit bei  $\lambda = 355\text{ nm}$ ,  $T = 295\text{ K}$ ,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] = 1 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ ,  $p = 53\text{ mbar}$ .

Das Spektrum ist in guter Übereinstimmung zu den bereits in der Literatur bekannten Spektren von Lotz [2001] und Deng *et al.* [2000], die für den mittleren Bandenabstand Werte von  $560 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  und  $567 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  ermittelten. Die Anregungswellenlänge für die kinetischen Untersuchungen des 2-Butoxy-Radikals wurde auf  $365.9\text{ nm}$  eingestellt.

Das Fluoreszenzanregungsspektrum des *tert*-Butoxy-Radikals ist bereits in der Literatur beschrieben. An dieser Stelle sei auf das

gemessene Spektrum von Lotz [2000] verwiesen, der unter ähnlichen Bedingungen wie in dieser Arbeit gearbeitet hat (Abbildung 4.3.2). Das Spektrum wurde durch Variation der Farbstofflaserwellenlänge im Bereich von 334-399 nm mit einer konstanten Verzögerung  $\Delta t_{\text{Delay}} = 50 \mu\text{s}$  auf den Photolyselaserpuls gemessen. Die Bande bei  $25836 \text{ cm}^{-1}$  wurde als Bandenursprung (0,0) identifiziert. Die erste Progression, die der CO-Streckschwingung im elektronisch angeregten Zustand zugeordnet wurde, weist zwischen den einzelnen Vibrationsbanden einen mittleren Abstand von  $515 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  auf.

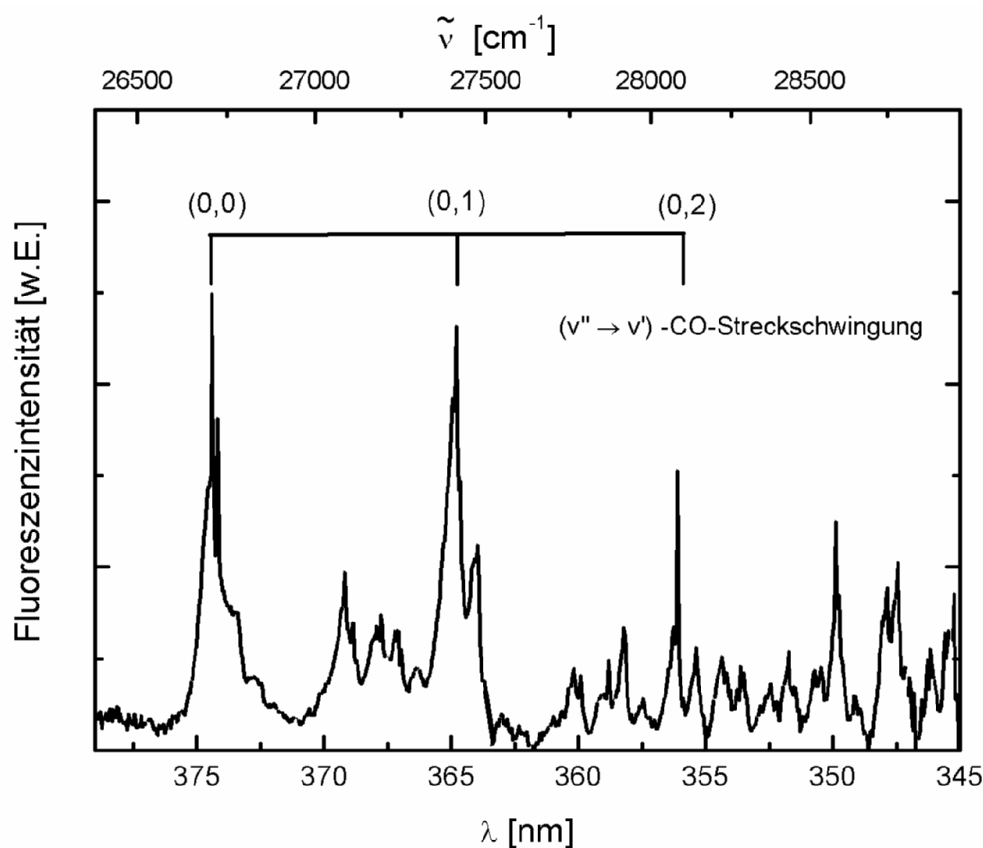


**Abbildung 4.3.2:** Fluoreszenzanregungsspektrum des *tert*-Butoxy-Radikals aus der Photolyse von Di-*tert*-Butylperoxid bei  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $[\text{tert}-(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2] = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T = 295 \text{ K}$ ,  $p = 40 \text{ Torr (He)}$  [Lotz, 2000].

Der Ursprung der zweiten Progression ist um  $338 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Der mittlere Abstand zwischen zwei Vibrationsbanden in dieser Progression wird mit  $503 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  angegeben. Diese zweite Progression entsteht durch die Anregung der CO-Streckschwingung im elektronisch angeregten Zustand kombiniert mit einem Quant einer unbekannten niederfrequenten Normalschwingung [Lotz, 2000].

Die zur Anregung der *tert*-Butoxy-Radikale verwendete Wellenlänge während der Untersuchung der Kinetik wurde auf 349.2 nm eingestellt. Zur genaueren Interpretation des Spektrums sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [Lotz, 2000; Lotz, 2002].

Das Fluoreszenzanregungsspektrum des *cyclo*-Hexoxy-Radikals (Abbildung 4.3.3) wurde bei 265 K gemessen. Die Alkylnitritkonzentration wurde auf  $\sim 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  eingestellt. Ebenso wie beim 2-Butoxy-Radikal betrug die Verzögerungszeit zwischen Photolyse- und Farbstofflaser 60  $\mu\text{s}$ . Die Wellenlänge des Anregungslasers wurde in 0.06 nm-Schritten variiert. Das Spektrum wurde bei einer Photolysefrequenz von 5 Hz aufgenommen.



**Abbildung 4.3.3:** Fluoreszenzanregungsspektrum des *cyclo*-Hexoxy-Radikals aus der Photolyse von *cyclo*-Hexylnitrit bei  $\lambda = 355 \text{ nm}$ ,  $T = 265 \text{ K}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] \sim 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

Das Fluoreszenzanregungsspektrum des *cyclo*-Hexoxy-Radikals zeigt ebenfalls drei intensive vibronische Banden, deren Progression der CO-Streckschwingung des elektronisch angeregten Zustands zugeordnet werden kann. Aus dem Spektrum konnten drei

intensive vibronische Banden bei 374.4, 365.2 und 356.2 nm entnommen werden. Der mittlere Bandenabstand beträgt  $690 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ . Als Bandenursprung wurde die Bande bei  $26709 \text{ cm}^{-1}$  identifiziert. Die Banden im Fluoreszenzanregungsspektrum stimmen sehr gut mit dem von Zhang *et al.* [2004] gemessenen Spektrum überein. Die Anregungswellenlänge für die Untersuchung der Reaktionen des *cyclo*-Hexoxy-Radikals wurde auf 365.2 nm eingestellt.

## 4.4 Datenverarbeitung und Auswertung

Die Auswertung der Kinetik basiert auf der Proportionalität zwischen der Intensität des Fluoreszenzsignals und der Konzentration der Radikale im Beobachtungsvolumen der Reaktionszelle (Kapitel 2). Um das Abklingverhalten der zu untersuchenden Radikale im Verlauf einer Messung verfolgen zu können, wurde die Fluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit der eingestellten Verzögerungszeit zwischen Photolyse- und Anregungslaserpuls gemessen. Der Farbstofflaser wurde auf das zuvor aus dem Fluoreszenzanregungsspektrum ermittelte Bandenmaximum des jeweiligen Radikals eingestellt. Dabei wurden Reaktionen folgender Form untersucht:



RO: Alkoxy-Radikal  
M: Reaktions- oder Stoßpartner  
P: Produkte

Für die Reaktion ergibt sich somit ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung:

$$-\frac{d[\text{RO}]}{dt} = k^{2\text{nd}}[\text{RO}] \cdot [\text{M}] \quad (\text{Gl. 4.4.1})$$

[RO]: Konzentrationen von des Alkoxy-Radikals RO  
[M]: Konzentrationen des Reaktions- oder Stoßpartners M  
 $k^{2\text{nd}}$ : Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung

Bei den Messungen wurde die Konzentration des Reaktions- oder Stoßpartners M immer so hoch gewählt wurde, dass die Konzentration über den beobachteten Reaktionszeitraum konstant blieb. Es ergibt sich ein Geschwindigkeitsgesetz *pseudo*-erster Ordnung:

$$k^{1st} = k^{2nd} \cdot [M]_0 \quad (\text{Gl. 4.4.2})$$

$$-\frac{d[RO]}{dt} = k^{1st} \cdot [RO] \quad (\text{Gl. 4.4.3})$$

$k^{1st}$ : Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-erster Ordnung

$[M]_0$ : Anfangskonzentration des Reaktionspartners

Durch Integration erhält man als Lösung dieser Gleichung einen mono-exponentiellen zeitlichen Verlauf des Abfalls der Konzentration von RO:

$$[RO] = [RO]_0 \exp(-k^{1st} \cdot t) \quad (\text{Gl. 4.4.4})$$

Aus der Proportionalität zwischen Fluoreszenzintensität und der Radikalkonzentration  $I_F \sim [RO]$  ergibt sich folgende Beziehung:

$$I_F = I_{F,0} \exp(-k^{1st} \cdot t) \quad (\text{Gl. 4.4.5})$$

$I_F$ : Fluoreszenzintensität der angeregten Radikale

$I_{F,0}$ : Fluoreszenzintensität zu Beginn der Messungen

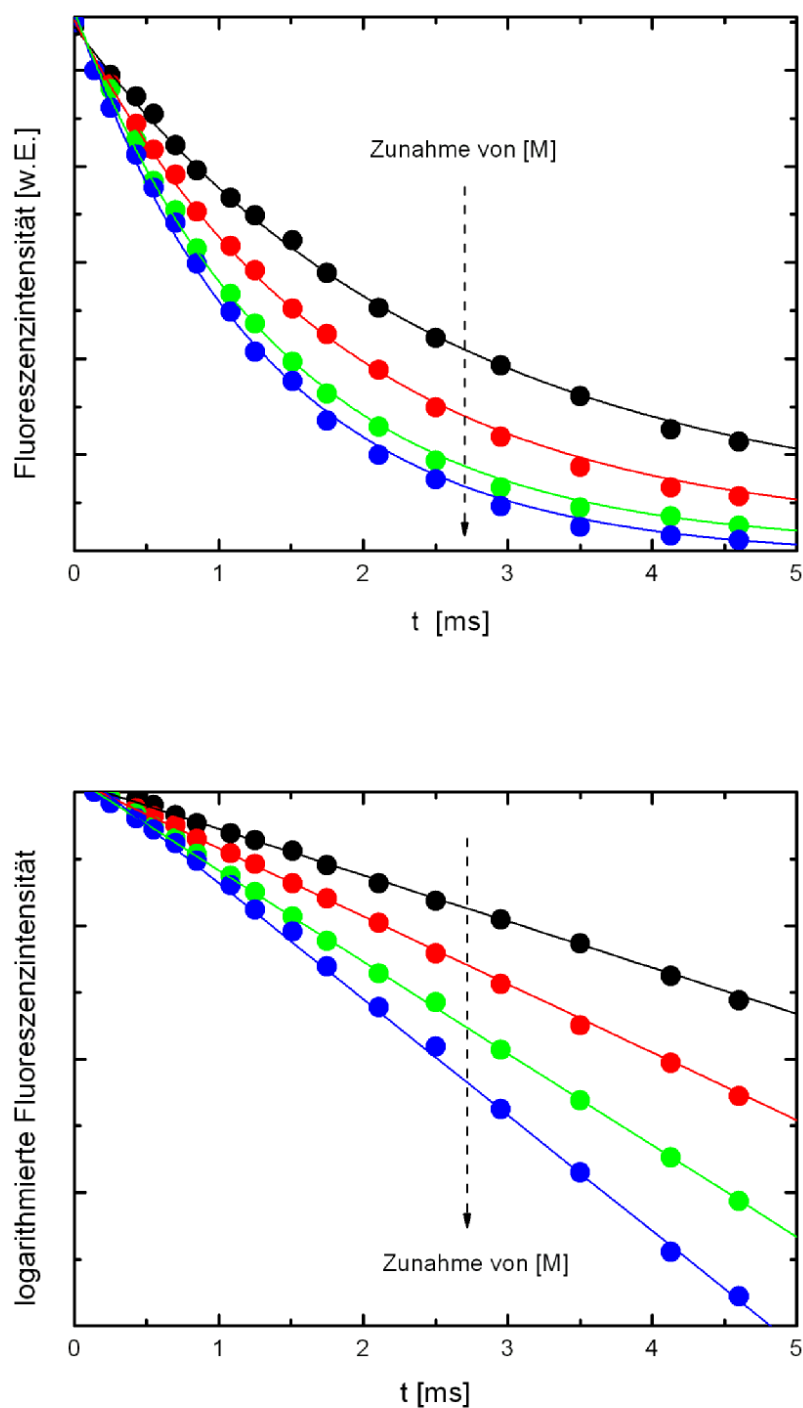
Nach Logarithmieren der Gleichung erhält man den linearen Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität und der Zeit.

$$\ln(I_F) = \ln(I_{F,0}) - k^{1st} \cdot t \quad (\text{Gl. 4.4.6})$$

Eine Auftragung der normierten logarithmierten Fluoreszenzintensität gegen die Zeit nach Gleichung 4.4.6 liefert eine Gerade, aus deren Steigung man die Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-erster Ordnung erhält.

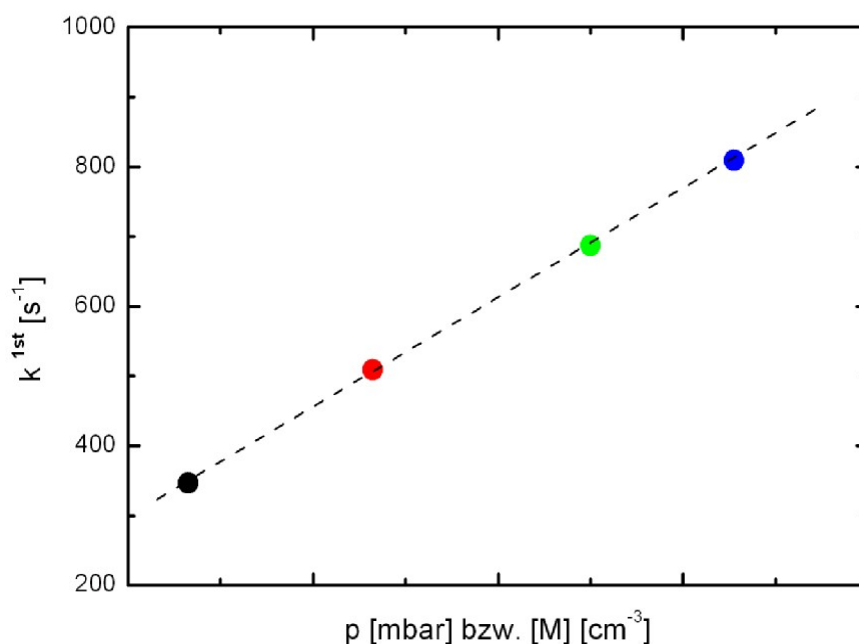
In den folgenden Abbildungen ist die Auswertung einer kinetischen Messreihe anhand ausgewählter Diagramme gezeigt. In Abbildung 4.4.1 (oben) ist der mono-exponentielle Abfall des Fluoreszenzsignals eines Alkoxy-Radikals bei unterschiedlichen Konzentrationen des Stoß- bzw. Reaktionspartners aufgetragen.

Durch Logarithmieren ergeben sich Geraden, deren Steigungen die Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-erster Ordnung  $k^{1st}$  für unterschiedliche Konzentrationen von  $[M]$  liefern (Abbildung 4.4.1 unten).



**Abbildung 4.4.1:** Auftragung der Fluoreszenzintensitäten (oben) bzw. logarithmierten Fluoreszenzintensitäten (unten) aus den normierten Konzentrationen eines Alkoxy-Radikals bei unterschiedlichen Drücken [mbar] oder Konzentrationen des Stoß- bzw. Reaktionspartners  $M$  [ $\text{cm}^{-3}$ ].

Diese Geschwindigkeitskonstanten ergeben aufgetragen gegen die Konzentration des Stoß- bzw. Reaktionspartners  $[M]$  die Geschwindigkeitskonstante  $k^{1st}$  der Reaktion als Steigung der resultierenden Geraden.



**Abbildung 4.4.2:** Auftragung der resultierenden Geschwindigkeitskonstanten  $k^{1st}$  gegen den Druck  $p$  [mbar] oder gegen die unterschiedlichen Konzentrationen des Reaktionspartners zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung.

Diese Methode zur Datenverarbeitung liegt allen in dieser Arbeit gezeigten Messungen zugrunde und wird deswegen in den folgenden Kapiteln nicht für jedes Radikal explizit gezeigt.

Es wurden die Kinetik von drei verschiedenen Alkoxy-Radikale untersucht: das 2-Butoxy-, das *tert*-Butoxy- und *cyclo*-Hexoxy-Radikal. Sowohl der Zerfall, als auch die Reaktionen mit  $\text{O}_2$  oder  $\text{NO}$  wurden mittels LIF verfolgt.

Vor der Durchführung dieser Messreihen wurden einige Vorexperimente durchgeführt, um die Apparatur und die Messbedingungen genau zu charakterisieren. Zur Überprüfung der Abhängigkeit der Messergebnisse von den Reaktionsparametern und den experimentell und apparativ bedingten Einstellungen wurden verschiedene Experimente durchgeführt.



Durch die Variation der Reaktionsparameter sollten eventuelle Fehler ausgeschlossen und sichergestellt werden, dass die durchgeführten Messungen reproduzierbar sind. Die Konzentration der Vorläufermoleküle und der resultierenden Radikale wurde durch Änderung der Konzentration der verwendeten Gasmischungen, ebenso wie durch Variation der Photolyseenergie des Nd:YAG-Lasers eingestellt. Hierbei konnte keine Abweichung zwischen den einzelnen Messprofilen festgestellt werden. Eine Änderung der Fließgeschwindigkeit der Alkylnitrite durch den Reaktor ebenso wie Änderung der Gate-Position, der Gate-Weite (BA/GI) und der Verzögerungszeit zwischen Photolyse- und Anregungslaser ergaben ebenfalls keine merklichen Veränderungen der resultierenden Geschwindigkeitskonstanten.

Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Versuchen wurden sowohl die Alkylnitrite wiederholt dargestellt als auch die Anregungswellenlänge variiert. Insgesamt ergaben alle Vorversuche, dass keine Änderungen der Messdaten in Bezug auf die Geschwindigkeitskonstanten registriert wurden, was den Schluss zuließ, dass die Messergebnisse weder durch Konzentrationsunterschiede noch durch Änderung der Lasereinstellungen beeinflusst werden. Die Ergebnisse der Vorversuche sind im Anhang gezeigt (Abbildung 8.4.1 - Abbildung 8.4.3).

---

## 5 *Kinetische Untersuchungen und deren Ergebnisse*

---

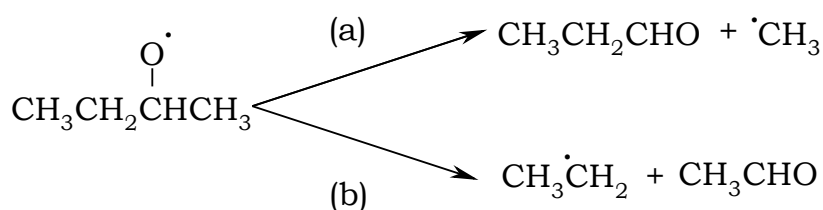
### 5.1 Übersicht

Die Kinetik der Alkoxy-Radikale wurde mit der Methode der LIF untersucht. Hierbei wurden die Alkoxy-Radikale nach der Photolyse mit dem Nd:YAG-Laser bei 355 nm durch einen Excimer-gepumpten Farbstofflaser bei einer für das jeweilige Radikal spezifische Wellenlänge angeregt. Aus den resultierenden Fluoreszenz-Profilen ließen sich die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen ermitteln. Die in diesem Kapitel präsentierten RRKM-Rechnungen wurden von H. Somnitz durchgeführt [Sornitz, 2000a – 2000c; Somnitz, 2006; Somnitz, 2008].

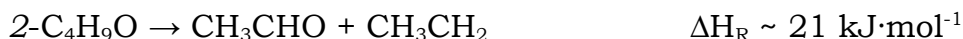
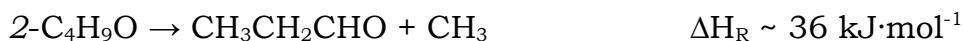
### 5.2 Der thermische Zerfall von Alkoxy-Radikalen

Alkoxy-Radikale zerfallen in Abhängigkeit ihrer Struktur auf unterschiedliche Weise durch Stöße mit Badgasmolekülen. Um die Radikale und deren Reaktionsverhalten direkt miteinander vergleichen zu können, soll an dieser Stelle bereits kurz zusammenfassend auf die Zerfallskanäle eingegangen werden.

Das 2-Butoxy-Radikal hat zwei Möglichkeiten, durch Stöße mit Badgasmolekülen zu zerfallen.

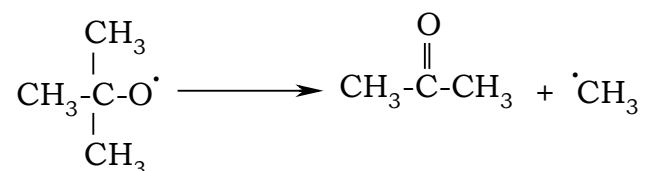


Beide Zerfallswege sind grundsätzlich möglich. Bei der Betrachtung der jeweiligen Reaktionsenthalpie ergibt sich ein Unterschied von  $\Delta H_R \sim 15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [Benson, 1980].



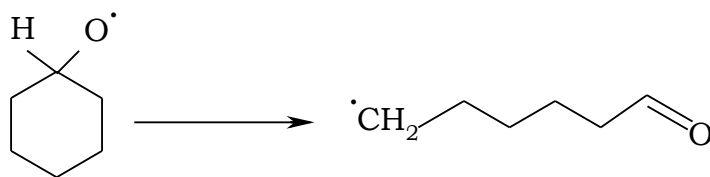
Zudem unterscheiden sich die Barrierenhöhen für die beiden Reaktionen. Die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals zu Propional und dem Methyl-Radikal ist mit einer Barrierenhöhe von  $62.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  um  $13.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  größer als die Barriere des thermischen Zerfalls zu Acetaldehyd und einem Ethyl-Radikal ( $E_0 = 48.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [Somnitz, 2000b]. Somit ist der Zerfallsweg (b) zum Acetaldehyd und dem Ethyl-Radikal bevorteilt.

Das *tert*-Butoxy-Radikal ist aufgrund seiner stabilen tertiären Struktur ein Radikal, welches nur langsam in Aceton und ein Methyl-Radikal zerfällt.



Die Reaktionsenthalpie kann aus den Bildungsenthalpien der Edukte und Produkte nach Benson<sup>[9]</sup> mit  $\Delta H_{\text{R}} \sim 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  angegeben werden. Die Barriere für die Reaktion ist mit einem Wert von  $56.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  hoch [Somnitz, 2000b], so dass ein langsamer thermischer Zerfall zu erwarten ist.

Das *cyclo*-Hexoxy-Radikal zerfällt aufgrund seiner cyclischen Struktur durch Ringöffnung unter Bildung des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals.



Für die Reaktionsenthalpie der Ringöffnung wurde ein Wert von  $\Delta H_{\text{R}} = 17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  aus den Additivitätsregeln ermittelt [Benson, 1980]. Die Barriere für die Ringöffnung hat einen Wert von  $48.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [Somnitz, 2008].

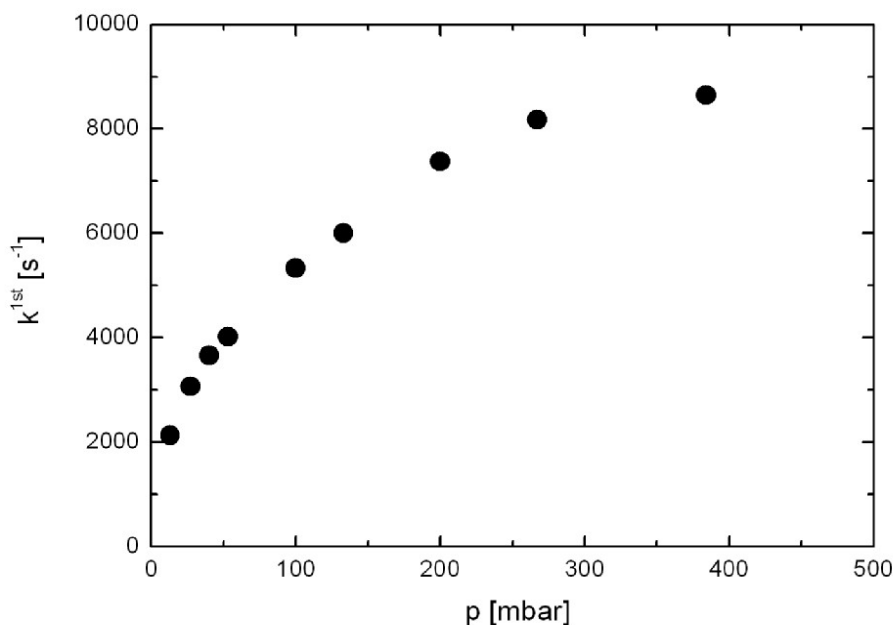
In den folgenden Kapiteln werden die Abbauwege der einzelnen Radikale gezeigt und abschließend vergleichend gegenübergestellt.

### 5.2.1 Das 2-Butoxy-Radikal

Wie bereits eingangs erläutert, zerfällt das 2-Butoxy-Radikal hauptsächlich zum Acetaldehyd und einem Ethyl-Radikal, da die Barriere dieses Reaktionsweges um  $13.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  geringer ist, als die Barriere des Zerfalls zum Propional und dem Methyl-Radikal [Somnitz, 2000b]. (Übersicht, Kapitel 5.1)

Das 2-Butoxy-Radikal wurde durch die Nd:YAG-Photolyse von 2-Butylnitrit bei 355 nm gepulst erzeugt. Die elektronische Anregung erfolgte in der (0,1)-Bande der CO-Streckschwingungsprogression im Fluoreszenzanregungsspektrum bei  $\lambda = 365.9 \text{ nm}$ .

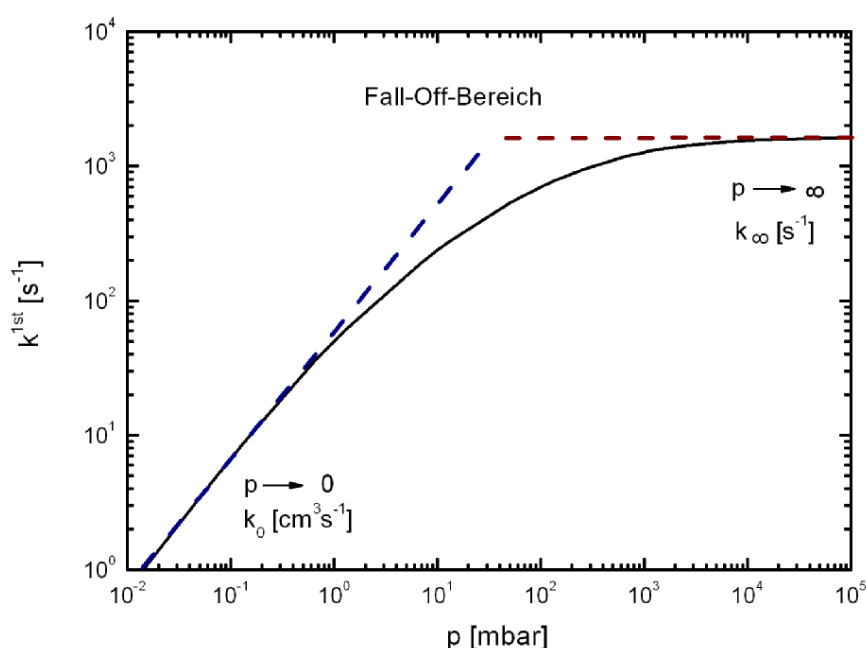
Die kinetischen Experimente wurden bei einer Laser-Repetitionsrate von 2 Hz und einer Strömungsgeschwindigkeit von  $20 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  durchgeführt. Der gemessene Temperaturbereich lag zwischen 260 und 330 K. Der Druck war variabel zwischen 13 und 500 mbar. Abbildung 5.2.1.1 zeigt die Druckabhängigkeit des thermischen Zerfalls für 280 K in einer linearen Auftragung.



**Abbildung 5.2.1.1:** Aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals gegen den Druck,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T = 280 \text{ K}$ .

Die Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls werden mit steigenden Drücken größer und nähern sich an einen Hochdruckgrenzwert ( $k_\infty$  für  $p \rightarrow \infty$ ). In diesem Bereich ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 1. Ordnung, da die Konzentration des Reaktionspartners so hoch ist, dass eine Änderung dieser Konzentrationen keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit mehr hat.

Bei sehr kleinen Drücken nähern sich die Geschwindigkeitskonstanten einem Niederdruckgrenzwert ( $k_0$  für  $p \rightarrow 0$ ) an. In diesem Druckbereich ist die Reaktion 2. Ordnung. Der Bereich, in dem sich die Reaktionsordnung des thermischen Zerfalls von einer Reaktion 2. Ordnung bei kleinen Drücken zu einer Reaktion 1. Ordnung bei hohen Drücken ändert, nennt man fall-off-Bereich.



**Abbildung 5.2.1.2:** Änderung der Reaktionsordnung des thermischen Zerfalls im fall-off-Bereich: Die Reaktionsordnung ändert sich von einer 2. Ordnung bei kleinen Drücken ( $p \rightarrow 0$ ) zu einer Reaktion 1. Ordnung bei hohen Drücken ( $p \rightarrow \infty$ ).

Sowohl bei kleinen als auch bei hohen Drücken sind Messungen aufgrund apparativer Einschränkungen nicht mehr möglich. Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten lässt sich mit dem Troe-Formalismus (Gleichung 5.2.1.1) annähern.

$$k_{\text{uni}}(p, T) = \frac{k_0 \times [M]}{1 + \frac{k_0 \times [M]}{k_\infty}} \times F_c \left( 1 + \left[ \log \left( \frac{k_0 \times [M]}{k_\infty} \right) \right]^2 \right)^{-1} \quad (5.2.1.1)$$

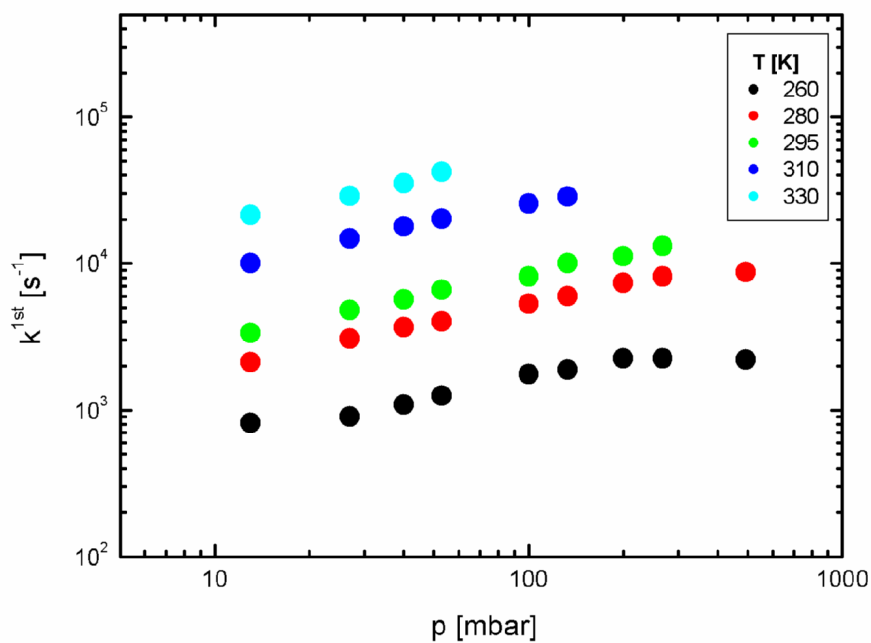
- $k_{\text{uni}}$ : Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-erster Ordnung  
 $k_0$ : Grenzggeschwindigkeitskonstante bei  $p \rightarrow 0$   
 $k_\infty$ : Grenzggeschwindigkeitskonstante bei  $p \rightarrow \infty$   
 $[M]$ : Konzentration des Stoßpartners M  
 $F_c$ : „broadening-Faktor“ (= 0.6)

Die Gleichung bietet die Möglichkeit, die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen analytisch zu beschreiben. Sie stellt eine Erweiterung des Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus dar, der im fall-off-Bereich zu große Geschwindigkeitskonstanten liefert, da in diesem Fall  $F_c = 1$  angenommen wird. Für den  $F_c$ -Term wurde von DeMore *et al.* [1997] ein Wert von 0.6 als bestmöglicher Faktor postuliert, der es ermöglicht, auch ohne genaue Kenntnis des  $F_c$ -Terms die Grenzggeschwindigkeitskonstanten druckabhängiger unimolekularer Reaktionen bei niedrigen Temperaturen zu bestimmen.

Zu berücksichtigen ist bei der Anpassung allerdings, dass die ermittelten Grenzwerte mit relativ großen Fehlern behaftet sind, da die zu ermittelnden Grenzggeschwindigkeiten für sehr hohe und unendlich kleine Drücke gelten, es allerdings im Rahmen der meisten Experimente nicht möglich ist, diese Druckbereiche experimentell abzudecken.

Zusätzlich bewirkt die Variation des  $F_c$ -Terms eine Änderung der aus der Anpassung resultierenden Grenzggeschwindigkeitskonstanten und des fall-off-Bereiches. Wird  $F_c < 0.6$  gewählt, wird der fall-off-Bereich schmaler. In diesem Fall resultieren größere Grenzggeschwindigkeitskonstanten für  $p \rightarrow 0$ , die Grenzggeschwindigkeiten im Hochdruckbereich werden ein wenig geringer. Umgekehrt verhält es sich, wenn man den  $F_c$ -Term vergrößert. In diesem Fall resultiert ein breiterer fall-off-Bereich und die Anpassung der Messdaten liefert Grenzggeschwindigkeiten, die sich gegensätzlich verhalten. Trotz dieser relativ großen Unsicherheit wurden die Grenzggeschwindigkeitskonstanten aus den Druckabhängigkeiten dieser Arbeit mit dem Troe-Formalismus ermittelt, da nur so ein Vergleich zu Literaturdaten möglich ist.

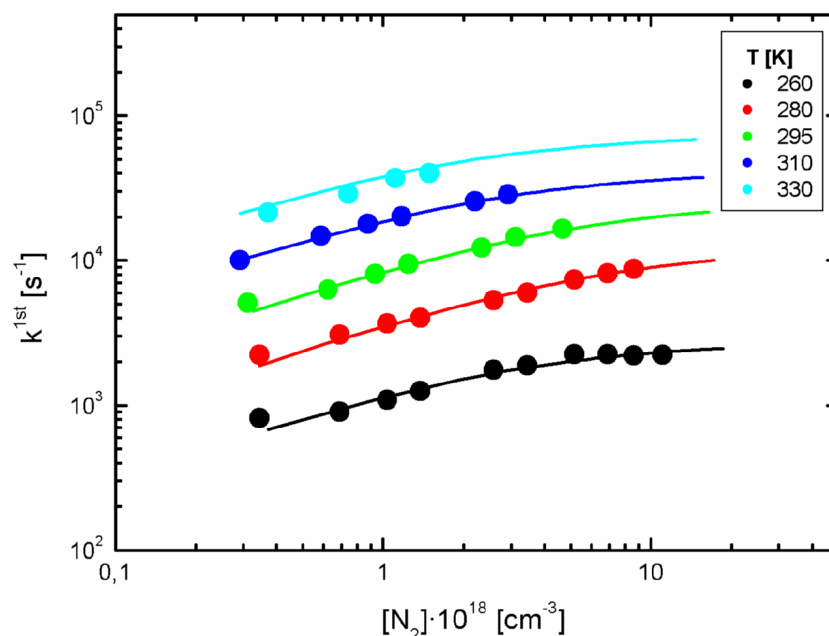
Der Einfluss der Temperatur auf die Druckabhängigkeit des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals ist in Abbildung 5.2.1.3 zu sehen.



**Abbildung 5.2.1.3:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals gegen den Druck für verschiedene Temperaturen,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Der thermische Zerfall des 2-Butoxy-Radikals nimmt wie erwartet bei steigenden Drücken und Temperaturen zu. Da die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten bei höheren Temperaturen und Drücken sehr große Werte annehmen, waren oberhalb von 330 K keine Messungen mehr möglich.

Die mit dem Troe-Formalismus angepassten Kurven zeigen deutliche Abweichungen von den erwarteten fall-off-Kurven, was auf den relativ kleinen gemessenen Druckbereich zurückzuführen ist. Die Kurven verlaufen sehr flach, woraus Grenzggeschwindigkeitskonstanten resultieren, die für den Niederdruckbereich ( $k_0$ ) zu hohe Werte ergeben, während die Grenzwerte für den Hochdruckbereich ( $k_\infty$ ) zu niedrig sind. Zudem ändert sich das fall-off-Verhalten mit Änderung der Temperatur kaum, was eigentlich zu erwarten wäre.

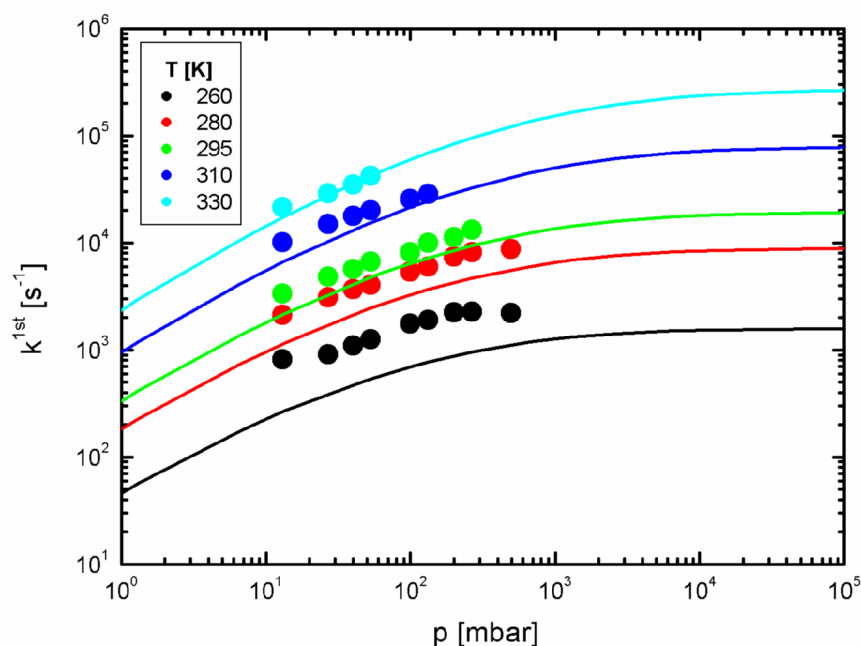


**Abbildung 5.2.1.4:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals gegen den Druck für verschiedene Temperaturen im Vergleich zu den Troe-Anpassungen,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Mittels der RRKM-Theorie (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) kann man bei Kenntnis des Übergangszustandes die Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Gasphasen-Reaktionen berechnen. Die berechneten Kurven [Somnitz, 2000b] sind in Abbildung 5.2.1.5 im Vergleich zu den Messwerten aufgetragen. Die Abbildung zeigt der Übersicht wegen nur fünf ausgewählte Temperaturen. Für die weitere Auswertung der Daten wurden alle gemessenen Temperaturen berücksichtigt.

Unterhalb von 295 K sind Abweichungen zwischen den Messdaten und den Rechnungen zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das 2-Butoxy-Radikal bei kleinen Temperaturen so langsam zerfällt, dass man erneut in den Bereich kommt, indem es nicht möglich ist, die Zerfallsgeschwindigkeit hinreichend genau zu detektieren. Je höher die Temperatur wird, desto besser ist die Übereinstimmung zwischen den Messdaten und den RRKM-Rechnungen [Somnitz, 2000b].





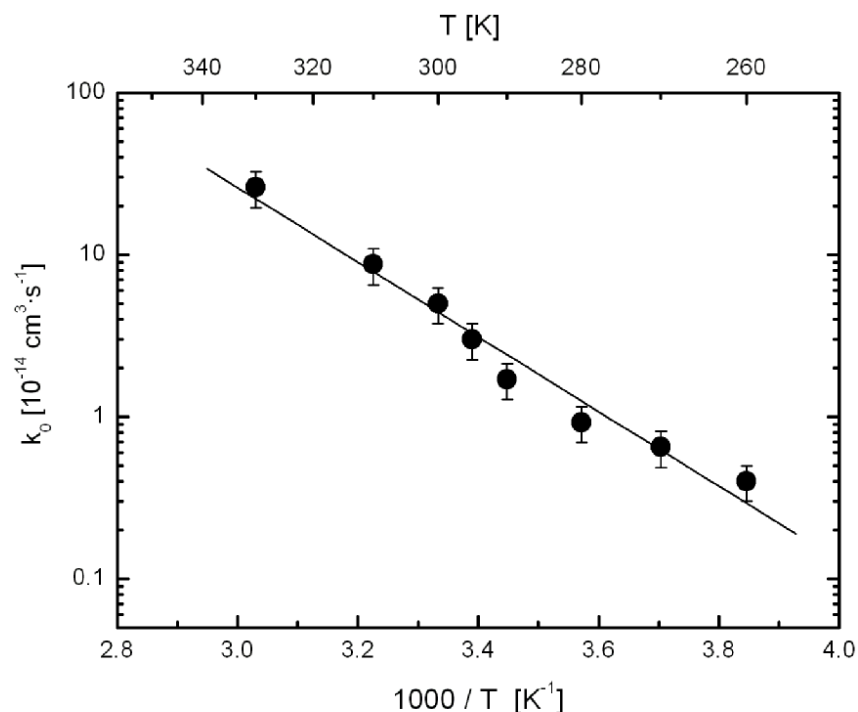
**Abbildung 5.2.1.5:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals gegen den Druck für verschiedene Temperaturen im Vergleich zu RRKM-Rechnungen [Somnitz, 2000b],  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Die aus der Auftragung ermittelten Grenzggeschwindigkeitskonstanten für die Grenzbereiche sind in Tabelle 5.2.1.1 aufgeführt.

**Tabelle 5.2.1.1:** Grenzggeschwindigkeitskonstanten für den Niederdruckbereich ( $k_0$ ) und den Hochdruckbereich ( $k_\infty$ ) des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

$T \text{ [K]}$	$k_0 [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$	$k_\infty [\text{s}^{-1}]$
260	$(4.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-15}$	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^3$
270	$(6.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-15}$	$(7.4 \pm 0.3) \cdot 10^3$
280	$(9.2 \pm 0.9) \cdot 10^{-15}$	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^4$
290	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-14}$	$(2.1 \pm 0.3) \cdot 10^4$
295	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-14}$	$(2.9 \pm 0.5) \cdot 10^4$
300	$(5.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-14}$	$(3.3 \pm 0.6) \cdot 10^4$
310	$(8.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-14}$	$(4.6 \pm 0.8) \cdot 10^4$
330	$(2.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-13}$	$(8.2 \pm 1.0) \cdot 10^4$

Aus einer Auftragung der Daten aus obiger Tabelle gegen die reziproke Temperatur erhält man die folgende Arrhenius-Auftragung.



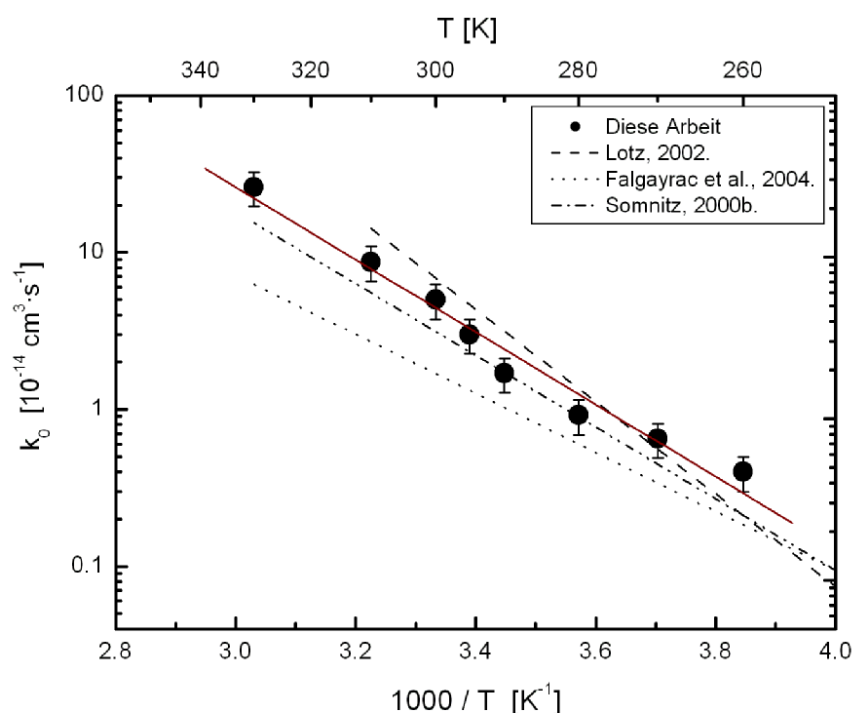
**Abbildung 5.2.1.6:** Auftragung der Niederdruckgrenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals gegen die reziproke Temperatur,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$

Die Anpassung der in Abbildung 5.2.1.6 aufgetragenen Geschwindigkeitskonstanten liefert den Arrhenius-Ausdruck für den Niederdruckbereich.

$$k_{2\text{-BuO}}^0 = 2.4 \cdot 10^{-6} \cdot \exp \left[ - \frac{(44.1 \pm 4.0) \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Dieser Wert steht in akzeptabler Übereinstimmung zu den Werten anderer Arbeitsgruppen [Falgayrac et al., 2004; Lotz, 2002; Somnitz, 2000b].

Der Vergleich zwischen den experimentell in dieser Arbeit ermittelten Daten für den thermischen Zerfall des 2-Butoxy-Radikals im Niederdruckgrenzbereich und der Literatur ist in Abbildung 5.2.1.7 zu sehen. Die resultierenden Werte für die Aktivierungsenergie sind anschließend in Tabelle 5.2.1.2 aufgeführt.



**Abbildung 5.2.1.7:** Auftragung der Niederdruckgrenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals gegen die reziproke Temperatur im Vergleich mit den Literaturdaten,  $p = 53$  mbar,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

**Tabelle 5.2.1.2:** Arrheniusparameter für den Niederdruckbereich des Zerfall des 2-Butoxy-Radikals im Vergleich mit Literaturdaten.

	$A [\text{s}^{-1}]$	$E_A [\text{kJ mol}^{-1}]$	Methode
Diese Arbeit	$2.4 \cdot 10^{-6}$	$44.1 \pm 4.0$	LP/LIF
Somnitz, 2000b	$1.3 \cdot 10^{-6}$	43.7	RRKM
Lotz, 2002	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$56.4 \pm 5.6$	LP/LIF
Falgayrac <i>et al.</i> , 2004	$3.2 \cdot 10^{-8}$	35.9	LP/LIF (He)

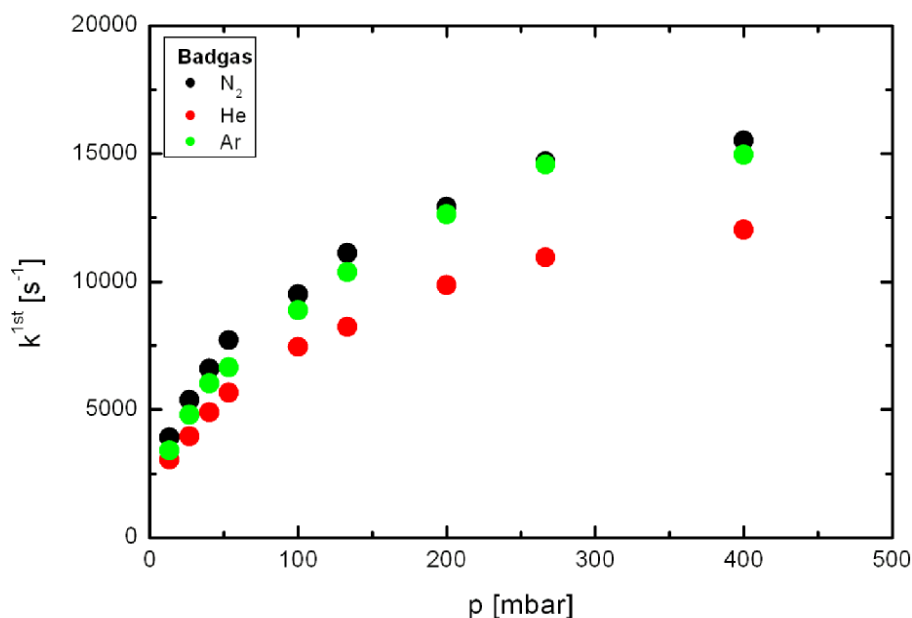
Der Wert für die Aktivierungsenergie ist in guter Übereinstimmung zu dem Wert, der aus den RRKM-Rechnungen von Somnitz erhalten wurden [Somnitz, 2000b]. Der A-Faktor ist allerdings um einen Faktor 5 verschieden. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass die gemessenen Werte trotz guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten (in einem Druckbereich von 10-200 mbar) in den Grenzbereichen sehr viel tiefer liegen, als die aus der RRKM-Rechnung ermittelten Werte [Somnitz, 2000b]. Insgesamt resultieren daraus

niedrigere Grenzggeschwindigkeitskonstanten und ein kleinerer A-Faktor.

Zudem muss allgemein festgehalten werden, dass die Regression der Messdaten insgesamt eine Unsicherheit im A-Faktor liefert, da sich bereits eine geringe Änderung der Steigung der Regressionsgraden auf den A-Wert auswirkt. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte kann die Übereinstimmung der Messdaten als gut angesehen werden.

Der Unterschied der Ergebnisse, die Falgayrac *et al.* [2004] ermittelt haben, kann zum Teil durch die Verwendung von unterschiedlichem Badgas erklärt werden. So untersuchten sie den 2-Butoxy-Zerfall unter Verwendung des Badgases Helium, wohingegen in dieser Arbeit  $N_2$  als Badgas verwendet wurde. Beide Arbeitsgruppen ermittelten die Daten für den thermischen Zerfall des 2-Butoxy-Radikals ebenfalls durch die Anpassung der Messdaten mit Hilfe des Troe-Formalismus erhalten.

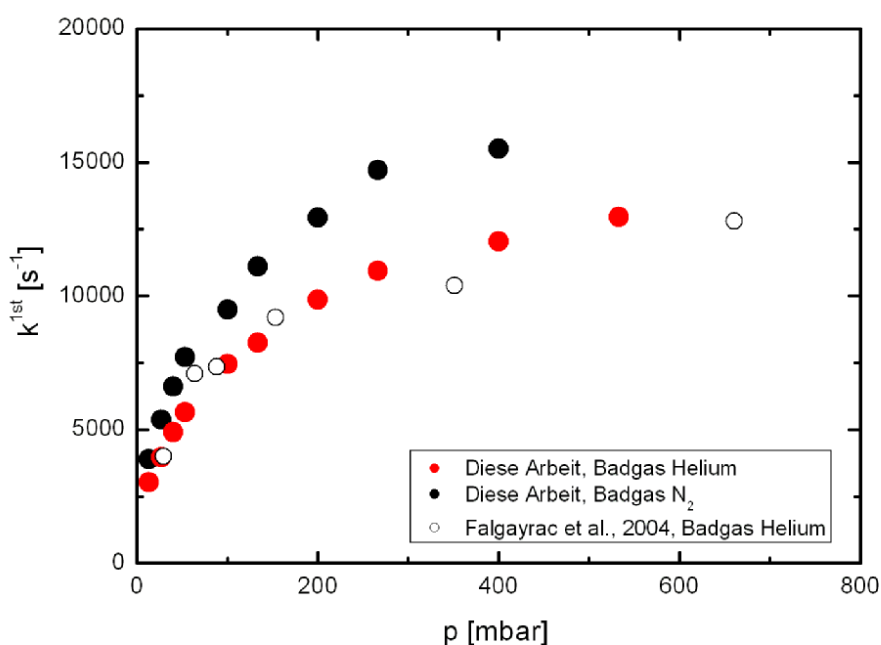
In Zusatzexperimenten wurde deswegen der Einfluss der Badgase auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls überprüft.



**Abbildung 5.2.1.8:** Variation der Badgase zur Überprüfung ihres Einflusses auf die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals,  $T = 291 \text{ K}$ ,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

Der thermische Zerfall wurde in verschiedenen Badgasen gemessen, um Aufschluss darüber zu erhalten, inwieweit die Geschwindigkeit durch die verschiedenen Badgase beeinflusst wird. Die Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls ändern sich in Abhängigkeit des eingesetzten Badgases. Je größer und schwerer das eingesetzte Badgas ist, desto schneller ist der Zerfall (Zerfall (He) < Zerfall (Ar) < Zerfall (N<sub>2</sub>)). Somit ist ein direkter Vergleich der Werte dieser Arbeit und der Werte von Falgayrac *et al.* [2004] nur bedingt möglich.

Um zu klären, ob die Messergebnisse für den Zerfall des 2-Butoxy-Radikals bei der Verwendung von Helium als Badgas mit den Werten von Fittschen *et al.* übereinstimmen, wurden Messungen unter den gleichen Bedingungen durchgeführt.

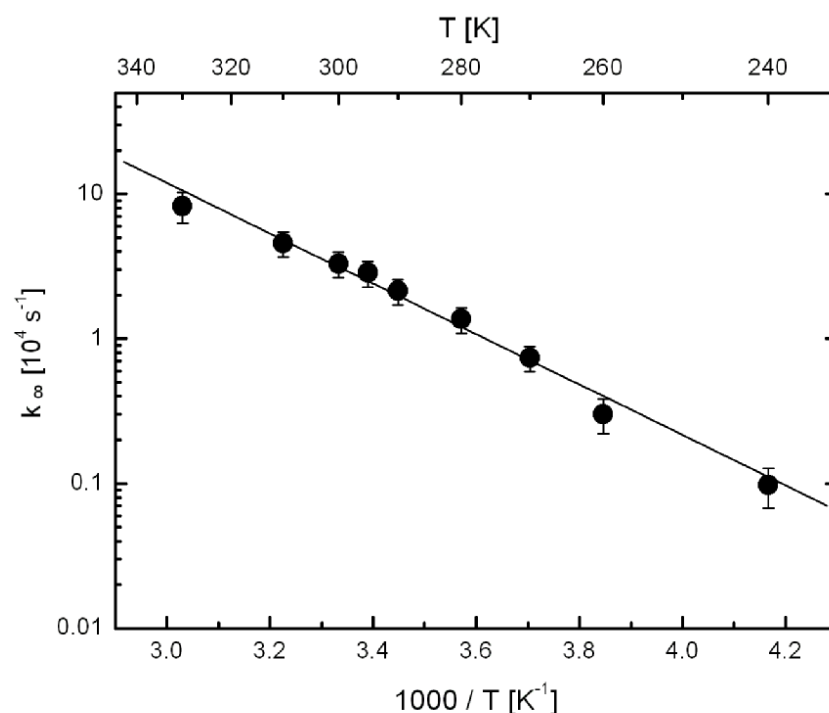


**Abbildung 5.2.1.9:** Variation der Badgase zur Überprüfung Ihres Einflusses auf die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals im Vergleich zu Messdaten von Falgayrac *et al.* [2004],  $T = 291 \text{ K}$ ,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Messergebnisse von Falgayrac *et al.* [2004] bei 291 K in Helium stimmen hervorragend mit den Werten dieser Arbeit überein. Somit kann davon ausgegangen werden, dass auch die Werte, die für die Messungen in N<sub>2</sub> einen Vergleich zulassen würden.

Die Arrhenius-Parameter, die von Lotz [2002] ermittelt wurden, weisen eine größere Abweichung von mindestens  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  im Vergleich zu allen anderen Arbeiten auf. Dieser Unterschied kann eventuell auf die Troe-Anpassung der Messdaten zurückzuführen sein.

Auch der Hochdruckbereich wurde mit Hilfe des Troe-Formalismus angepasst. Die resultierenden Grenzgeschwindigkeitskonstanten, die in der folgenden Abbildung aufgetragen sind, wurden bereits in Tabelle 5.2.1.1 aufgeführt.



**Abbildung 5.2.1.10:** Auftragung der Hochdruckgrenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_\infty$  des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals gegen die reziproke Temperatur,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Man erhält für den Hochdruckbereich des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals folgenden Arrhenius-Ausdruck:

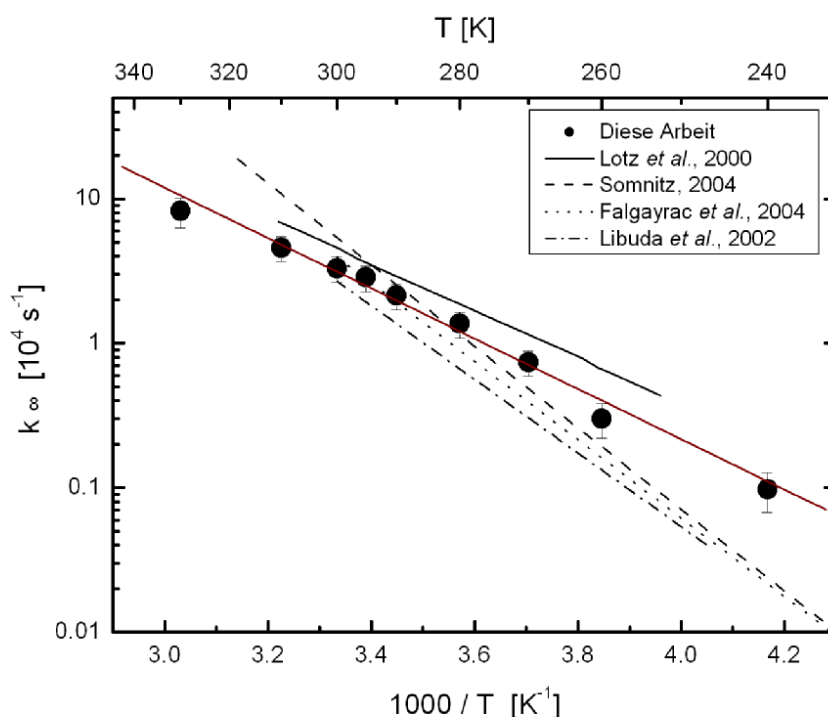
$$k_{2\text{-BuO}}^\infty = 8.1 \cdot 10^{-10} \cdot \exp \left[ - \frac{(36.6 \pm 2.7) \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \text{ s}^{-1}$$

Im Vergleich zu den in der Literatur bekannten Daten des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals ergeben sich zum Teil Abweichungen zu den experimentell bestimmten Daten dieser Arbeit.

**Tabelle 5.2.1.3:** Arrheniusparameter für den Hochdruckbereich des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals.

	$A [s^{-1}]$	$E_A [kJ mol^{-1}]$	Methode
Diese Arbeit	$8.1 \cdot 10^{10}$	$36.5 \pm 4.4$	LP/LIF
Somnitz, 2000b	$4.2 \cdot 10^{13}$	51.9	RRKM
Lotz, 2002	$1.2 \cdot 10^{10}$	$31.2 \pm 3.4$	LP/LIF
Falgayrac <i>et al.</i> , 2004	$1.1 \cdot 10^{14}$	53.6	LP/LIF (He)
Libuda <i>et al.</i> , 2002	$3.9 \cdot 10^{12}$	47.1	$k_{diss}/k_{O_2}$ (1 bar)

Für den Hochdruckbereich des thermischen Zerfalls ist nur eine bedingte Übereinstimmung zwischen den Messdaten und den Literaturdaten zu verzeichnen. Die resultierende Arrhenius-Auftragung der Messdaten im Vergleich zu den Literaturdaten ist in Abbildung 5.2.1.11 zu sehen.

**Abbildung 5.2.1.11:** Auftragung der Hochdruckgrenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_{\infty}$  des 2-Butoxy-Radikals gegen die reziproke Temperatur im Vergleich mit Literaturdaten,  $[2-C_4H_9O] \sim 3 \cdot 10^{12} cm^{-3}$ .

Im Vergleich zu dem Unterschied, der bei der Aktivierungsenergie im Niederdruckbereich festgestellt wurde, kann für Daten von Lotz [2001] und den aus den Messdaten dieser Arbeit ermittelten Akti-

vierungsenergie im Hochdruckbereich eine relativ gute Übereinstimmung festgestellt werden.

Die mittels der RRKM-Theorie berechneten Daten haben im Gegensatz zu den Messergebnissen eine um etwa  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  größere Aktivierungsenergie [Somnitz, 2000b]. Eine Übereinstimmung zwischen den berechneten Werten und den Messergebnissen ist erst bei höheren Temperaturen zu verzeichnen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Übereinstimmung der fall-off-Kurven (Abbildung 5.2.1.5) erst bei Temperaturen oberhalb von 295 K zu verzeichnen war. Unterhalb von 295 K wurden aus den Rechnungen viel kleinere Grenzggeschwindigkeitskonstanten erhalten, als sie die Anpassung der Messdaten geliefert hat.

Libuda *et al.*, [2002] ermittelten aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für den thermischen Zerfall und der Reaktion des 2-Butoxy-Radikal mit Sauerstoff einen Wert für  $E_A = 47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dieser Wert wurde für 1 bar mit einem Literaturwert für die Reaktion mit Sauerstoff berechnet [Atkinson, 1997b] .

Die Differenz der Werte dieser Arbeit im Vergleich zu den von Falgayrac *et al.* [2004] erhaltenen Daten kann erneut auf die Verwendung von unterschiedlichem Badgas zurückzuführen sein. Die Aktivierungsenergie, die sie ermittelten, liegt mit einem Wert von  $53.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  etwa  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  von den ermittelten Werten dieser Arbeit entfernt. Zusätzlich erfolgte die Anpassung mit Hilfe des Troe-Formalismus mit einem temperaturabhängigen  $F_c$ -Faktor  $= 0.87 - T/870 \text{ K}$ , was einen direkten Vergleich schwierig macht.

Insgesamt passen die Grenzggeschwindigkeitskonstanten für den thermischen Zerfall des 2-Butoxy-Radikals unter Berücksichtigung der bereits diskutierten Fehlerquellen ( $F_c$ -Faktor der Troe-Anpassung, verwendete Badgase, Messdruck) gut zu den Literaturdaten.

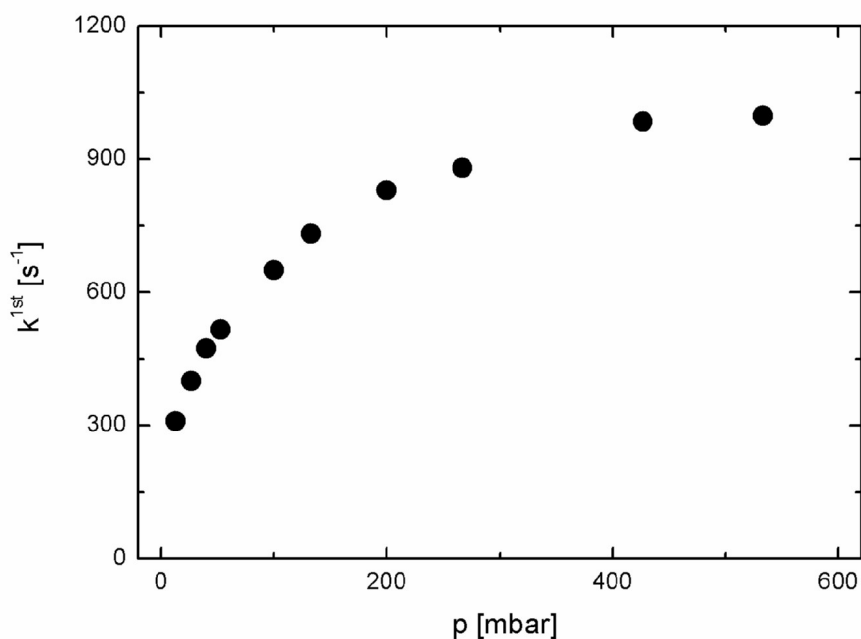
### 5.2.2 Das *tert*-Butoxy-Radikal

Dem *tert*-Butoxy-Radikal steht aufgrund seiner tertiären Radikalstruktur nur ein Zerfallskanal offen. Beim thermischen Zerfall des *tert*-Butoxy-Radikals entstehen Aceton und ein Methyl-Radikal.

Für alle kinetischen Untersuchungen wurde das *tert*-Butoxy-Radikal durch die Nd:YAG-Photolyse des Vorläufermoleküls *tert*-Butylnitrit bei 355 nm gepulst erzeugt. Die elektronische Anregung der *tert*-Butoxy-Radikale erfolgte mit Hilfe des Farbstofflasers in der



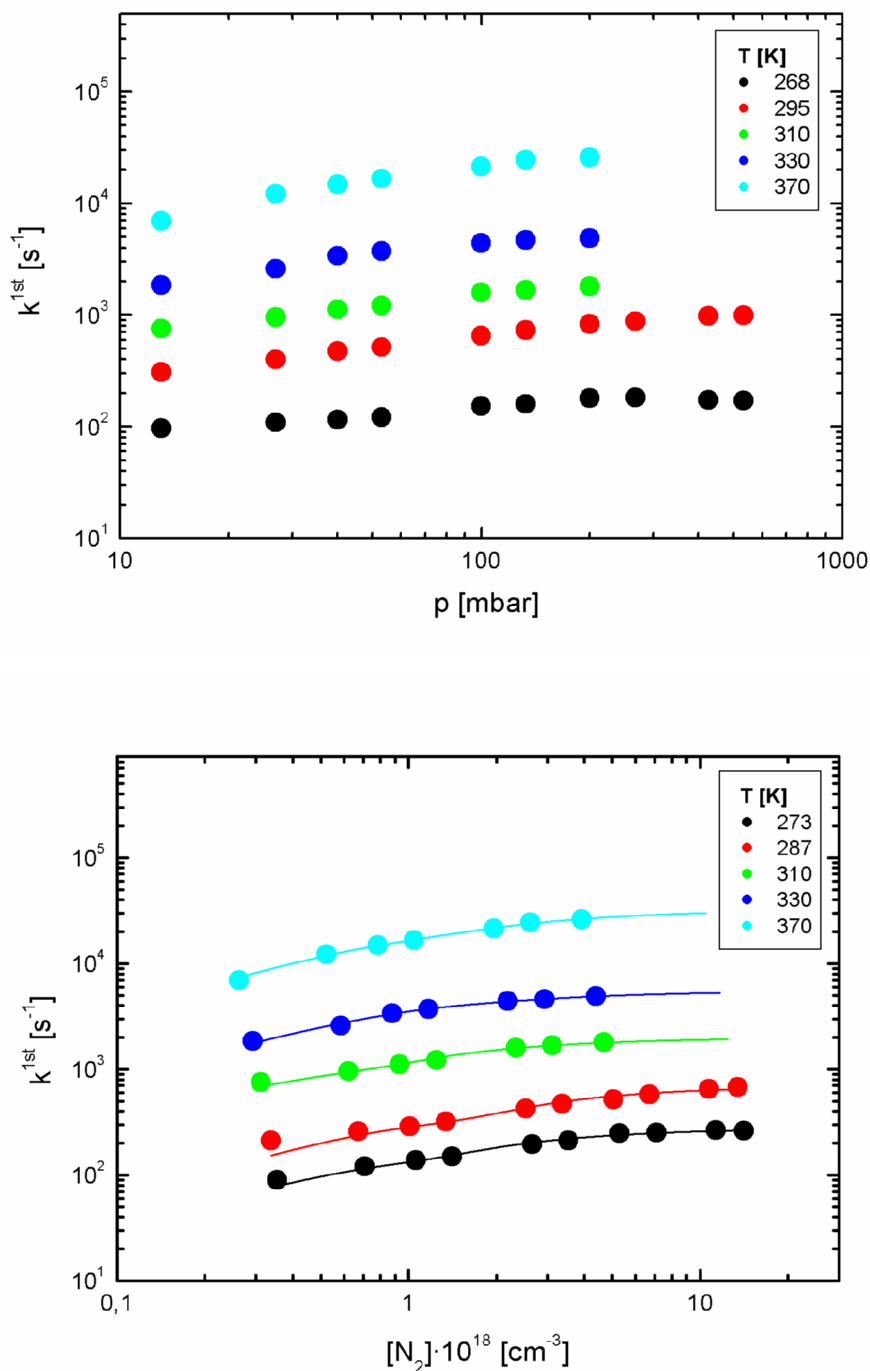
(0,6)-Bande der zweiten CO-Streckschwingungsprogression im Fluoreszenzanregungsspektrum bei  $\lambda = 349.2$  nm. Die Temperaturen wurden über einen Bereich von 260 bis 370 K variiert, der Druck war variabel zwischen 13 und 420 mbar. Abbildung 5.2.2.1 zeigt die Druckabhängigkeit des thermischen Zerfalls für 295 K in einer linearen Auftragung.



**Abbildung 5.2.2.1:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals gegen den Druck,  $T = 295$  K,  $[tert-C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Wie beim 2-Butoxy-Radikal nimmt die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy mit steigendem Druck zu. Allerdings ist die Zerfallsgeschwindigkeit sehr viel geringer. Bei einer Temperatur von 295 K und 13 mbar liegt die Geschwindigkeit des Zerfalls bei etwa  $300 \text{ s}^{-1}$  und steigt bis auf  $\sim 1000 \text{ s}^{-1}$  bei 500 mbar an. Im Gegensatz hierzu zerfällt das 2-Butoxy-Radikal bei 260 K und 13 mbar mit  $\sim 2200 \text{ s}^{-1}$  und steigt bis zu  $\sim 9500 \text{ s}^{-1}$  bei 500 mbar an (Abbildung 5.2.1.1).

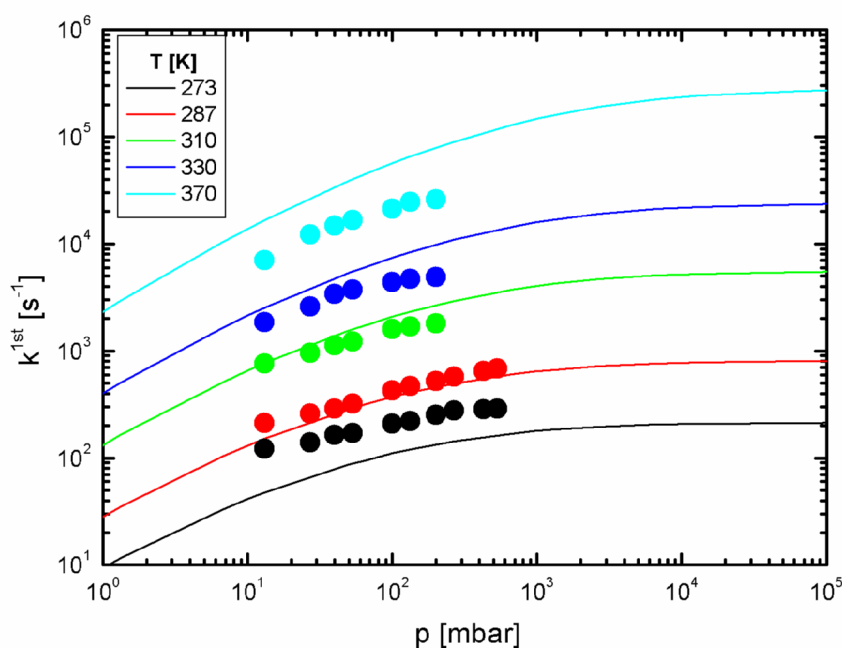
Der Einfluss der Temperatur auf die Druckabhängigkeit des *tert*-Butoxy-Radikals für den kompletten Temperaturbereich ist in Abbildung 5.2.2.2 zu sehen.



**Abbildung 5.2.2.2:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des tert-Butoxy-Radikals gegen die Druck (oben) für verschiedene Temperaturen im Vergleich zu den Troe-Anpassungen (unten),  $[tert-C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} cm^{-3}$ .

Der obere Teil der Abbildung zeigt nur die Messergebnisse, der untere Teil gibt die Messdaten zusammen mit den aus der Troe-Anpassung resultierenden Kurven wieder.

Auch bei der Druckabhängigkeit des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals ist zu erkennen, dass die Anpassung Abweichungen von den typischen fall-off-Kurven aufweist. Um die Hoch- bzw. Niederdruckgrenzwerte des Zerfalls zu bestimmen, müssten die Daten auch hier aufgrund apparativer Limitierung mit dem Troe-Formalismus angepasst werden. Es wurden erneut RRKM-Rechnungen durchgeführt. Abbildung 5.2.2.3 zeigt die mittels RRKM-Rechnungen [Somnitz, 2004] berechneten Daten im Vergleich zu den Messungen.



**Abbildung 5.2.2.3:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals gegen die Badgas-konzentration für verschiedene Temperaturen im Vergleich zu RRKM-Rechnungen [Somnitz, 2004],  $[tert-C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} cm^{-3}$ .

Im Unterschied zu den mit dem Troe-Formalismus angepassten Daten ist hierbei deutlich zu erkennen, dass die berechneten Daten speziell bei höheren und tieferen Temperaturen beträchtlich abweichen. In dem Temperaturbereich von etwa 290 bis 330 K ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten Daten und den

Messdaten gut, unter- und oberhalb dieser Temperaturen sind die Übereinstimmungen nur bedingt vorhanden. Bei tieferen Temperaturen haben die Geschwindigkeitskonstanten sehr kleine Werte. In diesem Bereich ist eine Messung mit der hier verwendeten Apparatur nicht mehr möglich, da der Zerfall so langsam ist, dass eine Detektion nicht mehr möglich ist. Im Vergleich In Tabelle 5.2.2.1 sind die mit ermittelten Grenzggeschwindigkeitskonstanten für alle gemessenen Temperaturen aufgeführt.

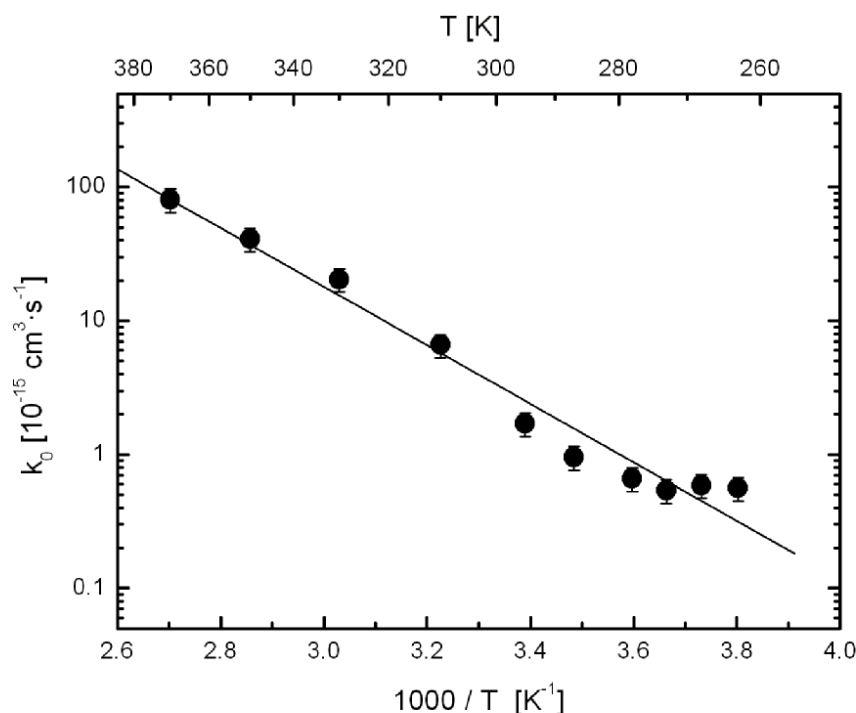
**Tabelle 5.2.2.1:** Grenzggeschwindigkeitskonstanten für den Niederdruckbereich ( $k_o$ ) und den Hochdruckbereich ( $k_\infty$ ) des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals,  $[tert-C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

$T [K]$	$k_o [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$	$k_\infty [\text{s}^{-1}]$
263	$(5.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-16}$	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^2$
268	$(5.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-16}$	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^2$
273	$(5.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-16}$	$(4.3 \pm 0.2) \cdot 10^2$
278	$(6.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-16}$	$(5.8 \pm 0.3) \cdot 10^2$
287	$(9.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-16}$	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^2$
295	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-15}$	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^3$
310	$(6.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-15}$	$(2.8 \pm 0.2) \cdot 10^3$
330	$(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-14}$	$(7.4 \pm 0.3) \cdot 10^3$
350	$(4.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-14}$	$(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^4$
370	$(8.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-14}$	$(3.9 \pm 0.3) \cdot 10^4$

Mit Hilfe einer Arrhenius-Auftragung lässt sich aus den Werten der Grenzggeschwindigkeitskonstanten für den Niederdruckbereich die Aktivierungsenergie des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals bestimmen. Aus der Auftragung ergibt sich für den kompletten Temperaturbereich ein Arrhenius-Ausdruck von:

$$k_{\text{tert-BuO}}^0 = 7.3 \cdot 10^{-8} \cdot \exp \left[ - \frac{(42.1 \pm 2.5) \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \quad \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$$

Die Arrhenius-Auftragung gegen die reziproke Temperatur ist in Abbildung 5.2.2.4 abgebildet.



**Abbildung 5.2.2.4:** Auftragung der Niederdruckgrenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals gegen die reziproke Temperatur,  $[tert\text{-}C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Anhand der Auftragung ist deutlich zu sehen, dass die Geschwindigkeitskonstanten bei Temperaturen unterhalb von 270 K stark von einer Geraden abweichen. Bei hohen Temperaturen ist keine Abweichung zu erkennen. Wenn allerdings der Vergleich zu den Literaturdaten gezogen wird, kann man unter Berücksichtigung der Fehler bei der Troe-Anpassung auch den Wert oberhalb von 350 K vernachlässigen (Abbildung 5.2.2.5).

Die Grenzgeschwindigkeitskonstanten wurden aus diesem Grund bei der erneuten Bestimmung der Aktivierungsenergie für den Hochdruckbereich nicht berücksichtigt. Somit ergibt sich für den Arrhenius-Ausdruck im Niederdruckbereich:

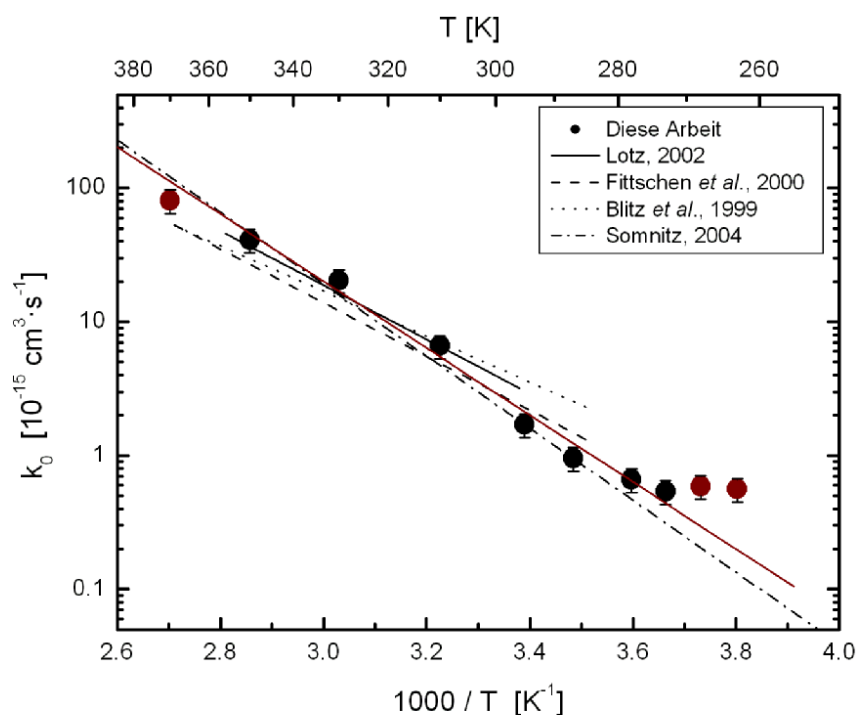
$$k_{\text{tert-BuO}}^0 = 7.6 \cdot 10^{-10} \cdot \exp \left[ - \frac{(48.6 \pm 3.7) \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die Arrheniusparameter aus der Auftragung, sowohl für die eigenen Ergebnisse als auch für die Literatur, sind in Tabelle 5.2.2.2 aufgeführt und im Anschluss direkt graphisch dargestellt.

**Tabelle 5.2.2.2:** Arrheniusparameter für den Niederdruckbereich des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals im Vergleich mit Literaturdaten, die mit einem \* gekennzeichneten Werte wurden aus der Anpassung der Daten zwischen 270 und 350 K erhalten.

	$A [s^{-1}]$	$E_A [kJ mol^{-1}]$	Methode
Diese Arbeit	$7.3 \cdot 10^{-8}$ $6.7 \cdot 10^{-7} *$	$42.1 \pm 2.5$ $48.6 \pm 3.7 *$	LP/LIF
Somnitz, 2004	$2.3 \cdot 10^{-6}$	51.6	RRKM
Lotz, 2002	$2.3 \cdot 10^{-8}$	$38.5 \pm 5.3$	LP/LIF
Blitz <i>et al.</i> , 1999	$2.1 \cdot 10^{-9}$	32.5	LP/LIF
Fittschen <i>et al.</i> , 2000	$1.5 \cdot 10^{-8}$	38.7	LP/LIF

Bei der Betrachtung der Werte ergibt sich eine geringe Übereinstimmung mit den Literaturdaten, die aus den Messungen von Blitz *et al.* [1999]; Fittschen *et al.* [2000] und Lotz [2002] erhalten wurden.



**Abbildung 5.2.2.5:** Auftragung der Niederdruckgrenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals gegen die reziproke Temperatur im Vergleich zur Literaturdaten, [*tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O]  $\sim 5 \cdot 10^{12} cm^{-3}$ .

Die Aktivierungsenergien, die sich aus den Grenzggeschwindigkeitskonstanten dieser Arbeitsgruppen ergeben, liegen alle bei Werten um etwa  $35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Diskrepanz der Werte dieser Arbeit zu den Ergebnissen von Blitz *et al.* [1999] und Fittschen *et al.* [2000] kann, wie bereits erläutert, daraus resultieren, dass die Messungen in anderen Badgasen durchgeführt wurden.

Der Unterschied zu den Ergebnissen von Lotz [2002] hat keinen direkt ersichtlichen Grund, da sowohl die Messbedingungen als auch die apparativen Umstände ähnlich waren. Ebenso wurden die Geschwindigkeitskonstanten in den Grenzbereichen aus der Troe-Anpassung erhalten; der  $F_c$ -Term war ebenfalls 0.6. Diese Fehlerquelle kann somit auch ausgeschlossen werden.

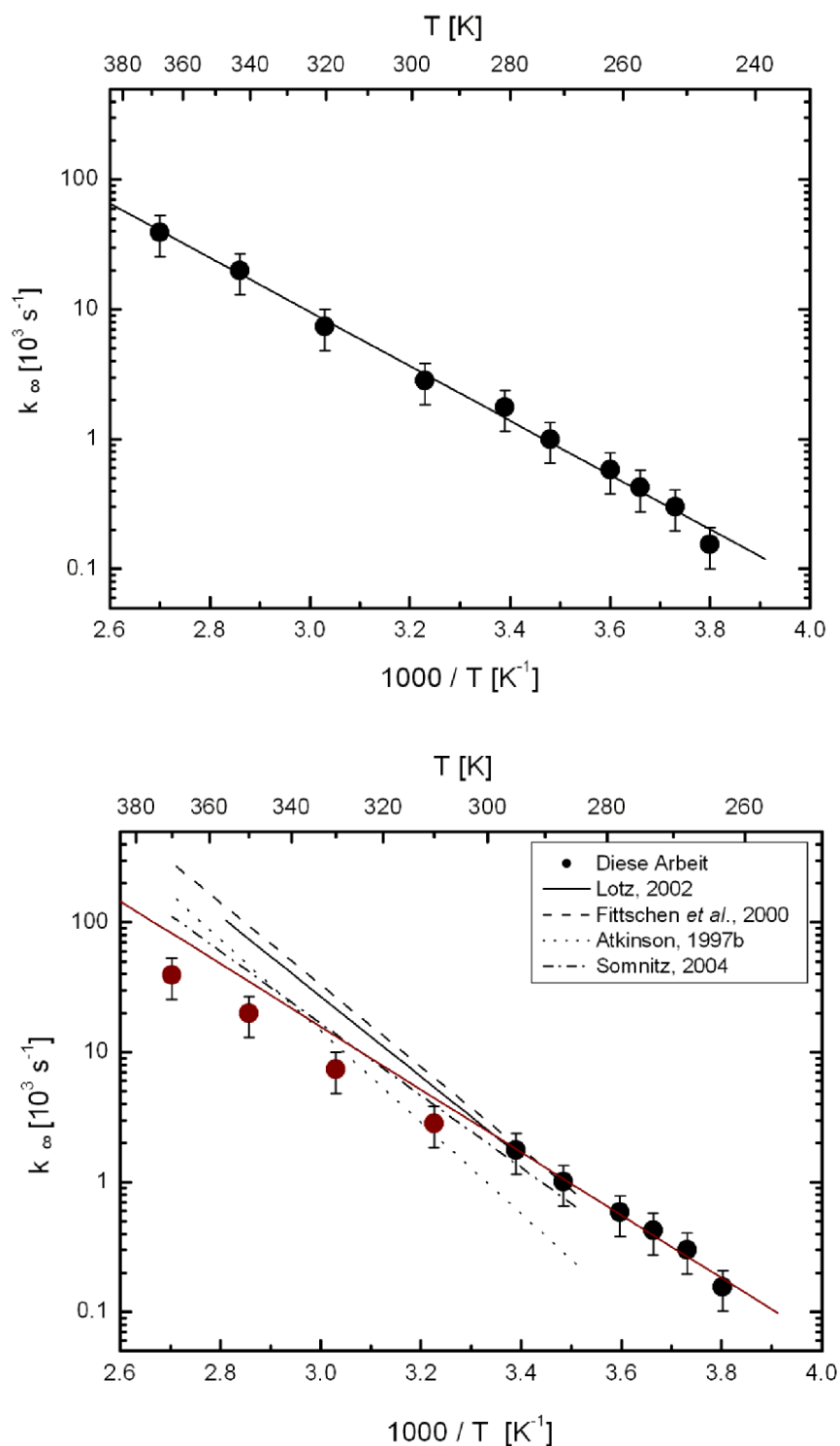
Eine gute Übereinstimmung ergibt sich beim Vergleich der Daten mit den RRKM-Rechnungen von Somnitz [2004]. Insbesondere im mittleren Temperaturbereich zwischen 290 und 330 K sind die berechneten Werte sehr nah an den Gemessenen (Abbildung 5.2.2.3). Bei höheren und tieferen Temperaturen ergibt sich eine etwas größere Abweichung. Daraus resultiert insgesamt eine zufriedenstellende Übereinstimmung bei der Aktivierungsenergie. Der A-Faktor ist allerdings aufgrund der etwas steileren Steigung der linearen Regression der Messdaten wenig geringer.

Die Ermittlung der Aktivierungsenergie des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals im Hochdruckbereich erfolgte ebenfalls über die Anpassung der Messwerte mit Hilfe des Troe-Formalismus. Die Absolutwerte sind bereits in Tabelle 5.2.2.1 aufgeführt worden.

Die Werte liegen auf einer Geraden und die lineare Regression dieser Werte ergibt für den Arrhenius-Ausdruck des Hochdruckbereiches:

$$k_{\text{tert-BuO}}^{\infty} = 2.5 \cdot 10^{10} \cdot \exp \left[ - \frac{(41.1 \pm 5.1) \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \quad \text{s}^{-1}$$

Im oberen Teil der Abbildung 5.2.2.6 sind die aus dieser Arbeit erhaltenen Werte für  $k^{\infty}$  gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, der untere Teil zeigt die Literaturwerte im direkten Vergleich zu den Messwerten.



**Abbildung 5.2.2.6:** Auftragung der Hochdruckgrenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_{\infty}$  des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals gegen die reziproke Temperatur: Daten dieser Arbeit (oben) im Vergleich mit der Literatur (unten),  $[\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ .



Beim direkten Vergleich der Daten mit der Literatur sind deutliche Unterschiede bei Temperaturen oberhalb von 300 K zu erkennen. Wenn nur die Werte unterhalb von 300 K angepasst werden, was in der Abbildung anhand der roten Linie zu sehen ist, ändert sich der Arrhenius-Ausdruck beträchtlich.

$$k_{\text{tert-BuO}}^{\infty} = 8.2 \cdot 10^{10} \cdot \exp \left[ - \frac{(48.9 \pm 1.2) \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \quad \text{s}^{-1}$$

Dieses Vorgehen liegt nahe, wenn man sich die Abweichungen der Messwerte von den RRKM-Rechnungen bei hohen Temperaturen (Abbildung 5.2.2.3) ansieht. Es ist zu sehen, dass aufgrund der Abweichungen oberhalb von 300 K keine übereinstimmenden Werte für die Hochdruck-Grenzgeschwindigkeitskonstanten zu erwarten sind.

Die Abweichung der Daten von den Literaturdaten ergibt sich eventuell aus der bereits diskutierten Tatsache, dass die Anpassung mit dem Troe-Formalismus keine repräsentativen Werte für den Hochdruckbereich liefert. Die anhand der Literaturdaten ermittelten Aktivierungsenergien finden sich in Tabelle 5.2.2.3.

**Tabelle 5.2.2.3:** Arrheniusparameter für den Hochdruckbereich des thermischen Zerfalls des tert-Butoxy-Radikals im Vergleich zu Literaturdaten, die mit einem \* gekennzeichneten Werte wurden aus der Anpassung der Daten unterhalb von 300 K erhalten.

	$A \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$E_A \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	Methode
Diese Arbeit	$2.5 \cdot 10^{10}$ $8.2 \cdot 10^{10} *$	$41.1 \pm 5.1$ $48.8 \pm 1.2 *$	LP/LIF
Somnitz, 2004	$3.5 \cdot 10^{12}$	53.1	RRKM
Lotz, 2002	$4.5 \cdot 10^{13}$	$58.8 \pm 2.7$	LP/LIF
Fittschen <i>et al.</i> , 2000	$9.9 \cdot 10^{13}$	60.5	LP/LIF
Atkinson, 1997b	$5.3 \cdot 10^{14}$	67.4	SAR

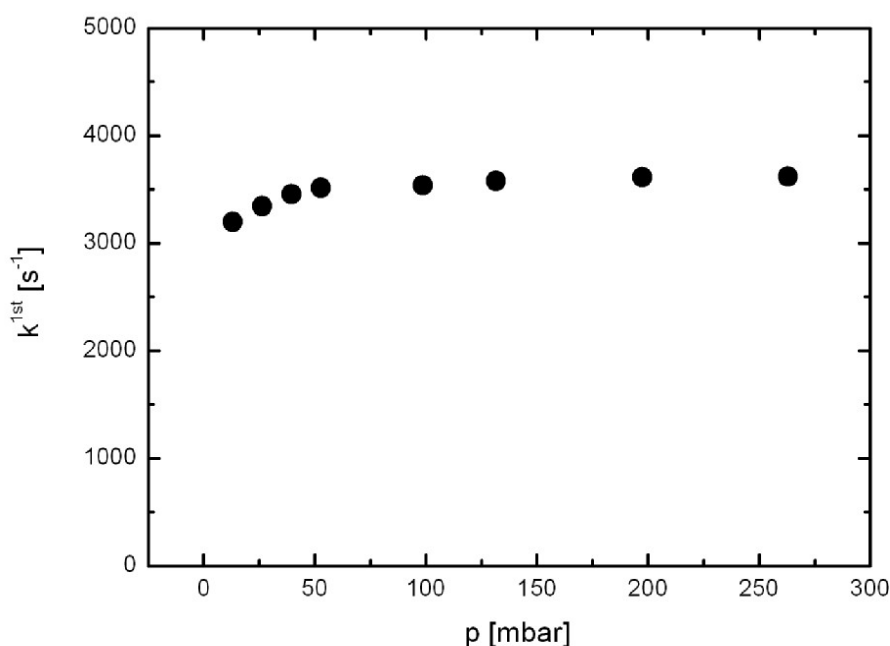
Bei Temperaturen unterhalb von 300 K sind die Übereinstimmungen besser. Auch wenn die Steigung der Geraden nicht exakt die gleiche Aktivierungsenergie liefert wie die Literaturdaten, so ist doch zu erkennen, dass die Absolutwerte im Rahmen der Fehler mit der Literatur übereinstimmen. Zusammenfassend bleibt zu sagen, dass die in dieser Arbeit ermittelten Daten für beide Grenz-

geschwindigkeitskonstanten unter Berücksichtigung der apparativen Limitierung und der daraus resultierenden Fehler insgesamt eine gute Übereinstimmung mit bereits veröffentlichten Daten aufweisen.

### 5.2.3 Das *cyclo*-Hexoxy-Radikal

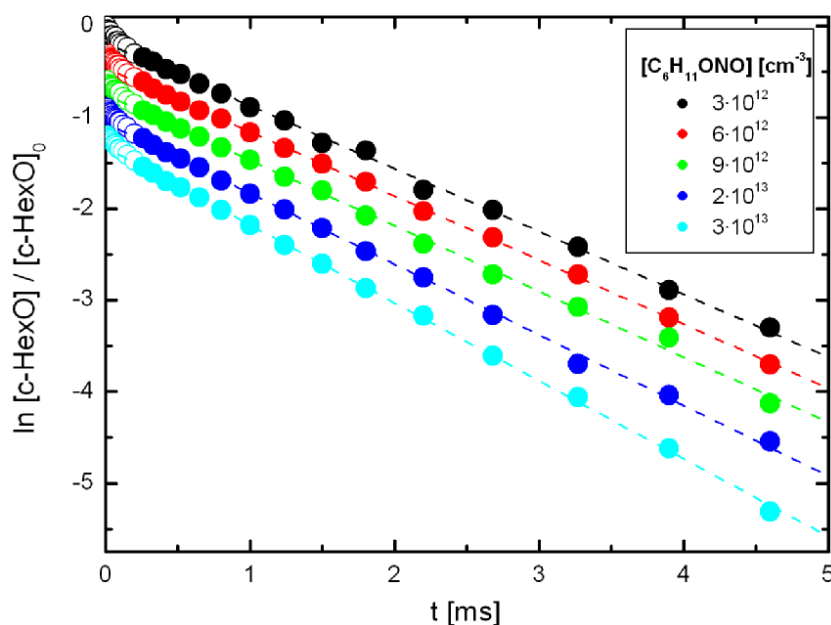
Das *cyclo*-Hexoxy-Radikal ist ein stabiles Ringsystem, welches aufgrund der relativ geringen Reaktionsenthalpie von  $\sim 22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  relativ schnell in das 6-Oxo-1-Hexyl-Radikal zerfallen sollte.

Das *cyclo*-Hexoxy-Radikal wurde ebenfalls durch die Nd:YAG-Photolyse bei 355 nm gepulst erzeugt und dann in der (0,1)-Bande bei  $\lambda = 356.2 \text{ nm}$  angeregt. Die Laser-Repetitionsrate wurde auf 2 Hz und die lineare Strömungsgeschwindigkeit auf  $20 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  eingestellt. Die Temperaturen wurden über einen Bereich von 270 bis 320 K variiert. Der eingestellte Druck wurde zwischen 13 und 280 mbar variiert.



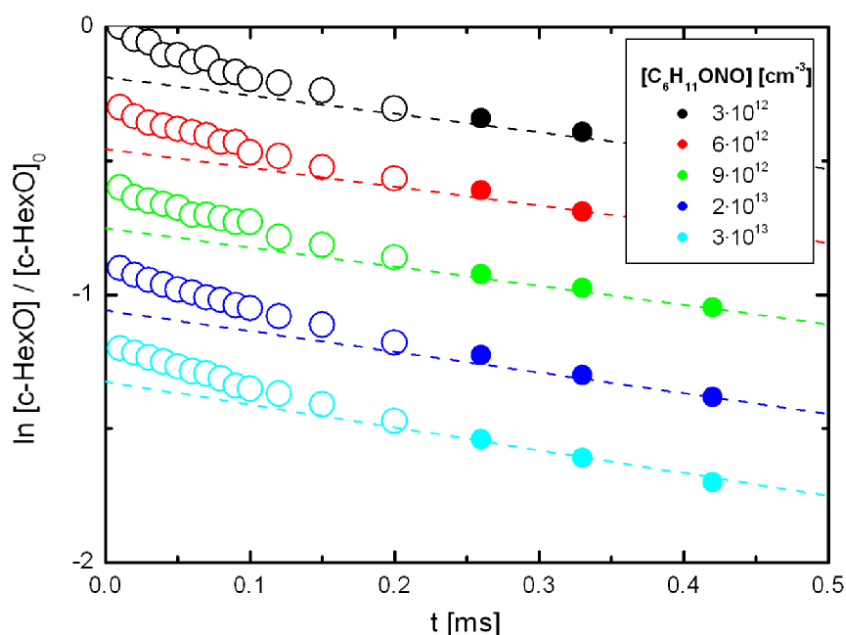
**Abbildung 5.2.3.1:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy-Radikals gegen den Druck,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Der thermische Zerfall des *cyclo*-Hexoxy-Radikals ist nur sehr gering druckabhängig, wie aus der obigen Abbildung zu sehen. Zudem ergaben sich bei den Messungen der Fluoreszenzabklingkurven im Gegensatz zu den bisher gemessenen Radikalen Unterschiede in der Form der Profile. Die Form der logarithmierten Kurven ist nicht mehr mono-exponentiell und die logarithmierten Konzentrationsprofile weisen bei kurzen Zeiten eine Krümmung auf. Aus diesem Grund wurde überprüft, ob die Geschwindigkeit des Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy-Radikals konzentrationsabhängig ist. Abbildung 5.2.3.2 zeigt die Messprofile für unterschiedliche Alkyl-nitrit-Konzentrationen.



**Abbildung 5.2.3.2:** Auftragung der logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven des thermischen Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy-Radikals für verschiedene Alkyl-nitrit-Konzentrationen,  $T = 270\text{ K}$ .

Die graphische Darstellung zeigt, dass die logarithmierten Konzentrationsprofile bei kurzen Zeiten eine Krümmung aufweisen. Diese Krümmung ist sowohl unabhängig vom Druck als auch von der Temperatur. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Form der Profile nicht aus den Messbedingungen resultieren. Aus diesem Grund erfolgte die lineare Anpassung der Messdaten erst ab einer Zeit von 0.25 ms. Die folgende Abbildung zeigt zur Verdeutlichung einen Ausschnitt aus Abbildung 5.2.3.2.

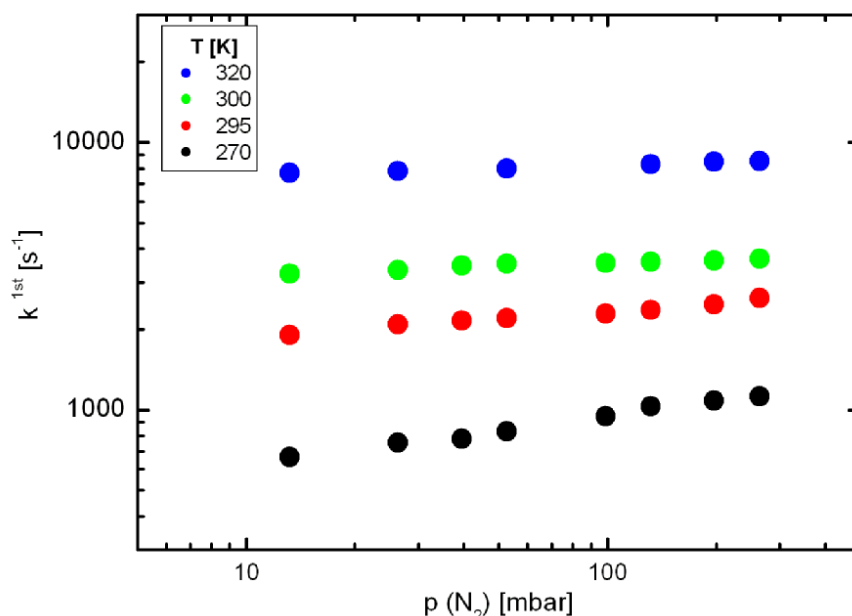


**Abbildung 5.2.3.3:** Ausschnitt aus Abbildung 5.2.3.2: Auftragung der logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven des thermischen Zerfalls des cyclo-Hexoxy-Radikals für verschiedene Alkylnitrit-Konzentrationen in einem kleineren Zeitfenster,  $T = 270\text{ K}$ .

Anhand des Ausschnittes wird deutlich, dass die Steigungen bei kleinen Zeiten sehr viel größerer Werte haben, als bei fortgeschrittener Zeit. Dieses Phänomen ist nicht von der Konzentration des Radikals anhängig.

Insgesamt nimmt die Zerfallsgeschwindigkeit mit steigendem Druck nicht so stark zu, wie bei den bereits vorgestellten linearen Radikalen. Zurückzuführen sein könnte dies auf den möglichen Ringschluss des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals zum *cyclo*-Hexoxy-Radikal. Hierbei würde sich im Laufe der Reaktion das *cyclo*-Hexoxy-Radikal zurückbilden und daraus resultierend der gesamte Zerfall langsamer bzw. das detektierte Fluoreszenzsignal größer werden. In diesem Fall würde die gemessene Geschwindigkeitskonstante  $k^{1st}$  nicht nur den Zerfall beschreiben, sondern die Gleichgewichtsreaktion zwischen Ringöffnung und Ringschluss.

Der Einfluss der Temperatur auf die Druckabhängigkeit des thermischen Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy-Radikals ist in Abbildung 5.2.3.4 zu sehen.



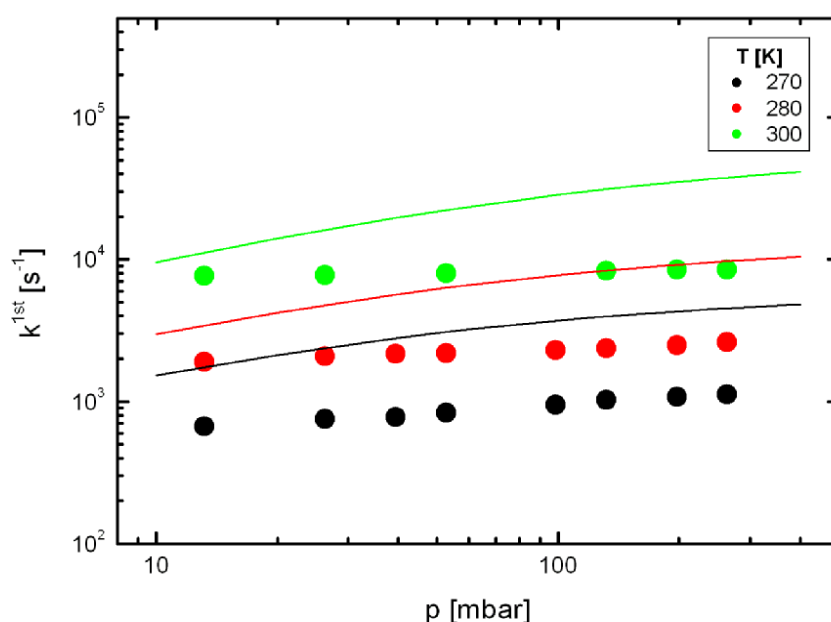
**Abbildung 5.2.3.4:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des cyclo-Hexoxy-Radikals gegen die Badgas-konzentration für verschiedene Temperaturen,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Ringöffnung und der Ringschluss sind allerdings durch Messungen nicht voneinander zu separieren. Die Geschwindigkeitskonstante der Ringöffnung ist aus den Messungen zu bestimmen, die Geschwindigkeitskonstante für den Ringschluss kann jedoch nur durch Modellsimulationen ermittelt und durch quantenchemische Rechnungen [Somnitz, 2008] unterstützt werden. An dieser Stelle sei auf Kapitel 6 verwiesen.

Aufgrund der Tatsache, dass die Druckabhängigkeit des Zerfalls so gering ist, war es nicht möglich, die Grenzggeschwindigkeiten mittels der Troe-Anpassung zu ermitteln. Aus diesem Grund wurden keine Aktivierungsenergie anhand einer Arrhenius-Auftragungen ermittelt, es standen in diesem Fall nur die mittels RRKM-Theorie berechneten Daten zu Verfügung, die in Abbildung 5.2.3.5 gezeigt sind [Somnitz, 2008].

Zwischen den berechneten Kurven [Somnitz, 2008] und den Messdaten gibt es keine Übereinstimmung. Die berechneten fall-off-Kurven zeigen eine etwas stärker ausgeprägte Druckabhängigkeit und haben im Gegensatz zu den experimentell ermittelten Ge-

geschwindigkeitskonstanten sehr viel größere Absolutwerte. Diese Tatsache wirft also die Frage auf, inwieweit der Zerfall des *cyclo*-Hexoxy-Radikals von der Rückbildung des Ringes beeinflusst wird. Zum Vergleich sind auch die Geschwindigkeitskonstanten für den Ringschluss des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals berechnet worden [Somnitz, 2008]. Hierbei zeigte sich, dass der Ringschluss sehr viel schneller verläuft, als die Ringöffnung.



**Abbildung 5.2.3.5:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy-Radikals gegen den Druck für ausgesuchte Temperaturen, ( $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) im Vergleich zu RRKM-Rechnungen [Somnitz, 2008].

Dass die Geschwindigkeitskonstanten des Ringschlusses größer sind, als die der Ringöffnung, unterstützt die These, dass das Gleichgewicht bei der Betrachtung des Reaktionssystems in keinem Fall vernachlässigt werden darf. Der Frage nach dem Verhältnis zwischen Ringöffnung und Ringschluss haben sich bereits andere Arbeitsgruppen gewidmet [Welz et al., 2007, Zhang et al., 2004; Zhang et al., 2005].

Welz et al. [2007] haben bei der Untersuchung der Zerfallsreaktionen bei 5-55 bar in einem Temperaturbereich von 296-332 K ebenfalls gekrümmte Profile erhalten, die sie mit einem erneuten Ringschluss vom 6-Oxo-1-Hexyl-Radikal zum *cyclo*-Hexoxy-Radikal

verbinden. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind aufgrund des hohen Drucks vollständig druckunabhängig. Mit Hilfe von TST-Rechnungen auf der Basis der Messergebnisse konnten die Geschwindigkeitskonstanten für die Ringöffnung ( $k_1$ ) und den Ringschluss ( $k_{-1}$ ) bei 300 K zu  $k_1 = 7.2 \pm 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{-1} = 2.2 \pm 0.6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  ermittelt werden. Daraus ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante zwischen der Ringöffnung und dem Ringschluss von  $K = 3.32$ .

Zhang *et al.* [2004] ermittelten bei der Untersuchung des thermischen Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy keine gekrümmten Profile, weisen aber auf verschiedene Konformere des *cyclo*-Hexoxy-Radikal hin. Zwei stabile Konformere des *cyclo*-Hexoxy-Radikals (das axiale und das equatoriale Konformer) können unter den gewählten Bedingungen nebeneinander vorliegen.

Die Arrhenius-Ausdrücke für die beiden Konformere wurden mit Hilfe von RRKM-Rechnungen ermittelt. Die Aktivierungsenergien werden zu  $47.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für den Zerfall des axialen Konformers und zu  $50.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für den Zerfall des equatorialen Konformers angegeben. Die Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich hieraus bei 300 K zu  $k_{\text{Zerfall,axial}} = 1.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{\text{Zerfall,equatorial}} = 3.9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Der Energieunterschied beider Konformere wurde von Zhang *et al.* [2004] zu  $3.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  berechnet.

Dieser Wert erscheint nicht besonders groß, allerdings liegt die Barriere zwischen beiden Konformeren, mit einem Wert von etwa  $45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [Zhang *et al.*; 2004] in der Größenordnung einer Aktivierungsenergie. Die Möglichkeit der Umwandlung der jeweiligen Konformere ineinander scheint zwar möglich, aber eher nicht wahrscheinlich zu sein.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Reaktionen des *tert*- und des 2-Butoxy-Radikal insgesamt in guter Übereinstimmung zu den Literaturdaten stehen.

Der thermische Zerfall des *cyclo*-Hexoxy-Radikals hingegen weist einige Unklarheiten auf und auch die in der Literatur bekannten Daten geben nur in geringem Maße Aufschluss über die Chemie des Radikals. Die zugänglichen Daten bezüglich der thermischen Zerfalls sind bis zum jetzigen Zeitpunkt nur durch RRKM-Rechnungen ermittelt worden, so dass es keine Möglichkeit gab, die Messdaten dieser Arbeit mit experimentellen Literaturdaten zu vergleichen.

Um das Reaktionsverhalten der untersuchten Radikale 2-Butoxy und *tert*-Butoxy und insbesondere *cyclo*-Hexoxy genauer zu verstehen, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Diese Experimente werden in den nächsten Kapiteln gezeigt und diskutiert.

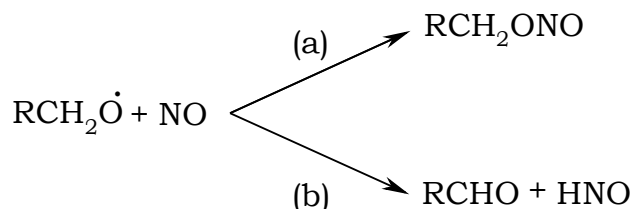
### 5.3 Die Reaktion von Alkoxy-Radikalen mit NO

Die Reaktionen von Alkoxy-Radikalen mit NO sind schon seit langem bekannt [Atkinson, 1997b; Blitz, 1999; Deng, 2000; Deng, 2001; Falgayrac, 2004; Fittschen, 1998; Fittschen, 1999; Lotz, 2000; Lotz, 2001] und wurden in dieser Arbeit hauptsächlich aus dem Grunde durchgeführt, um Verunreinigungen im Reaktionssystem ausschließen zu können.

Da die untersuchten Alkoxy-Radikale in dieser Arbeit aus den jeweiligen Alkylnitriten dargestellt wurden, sollte durch kontrollierte Zugabe von NO zu den bereits in der Reaktionszelle befindlichen Reaktanden überprüft werden, ob das bei der Photolyse der Alkylnitrite entstehende NO die Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Reaktionen beeinflusst. In diesem Fall wäre der extrapolierte Achsenabschnitt bei der Reaktion mit NO kleiner als die Geschwindigkeitskonstante  $k^{1st}$  aus Messungen ohne Zugabe von NO.

Grundsätzlich gibt es bei der Reaktion von Alkoxy-Radikalen mit NO zwei mögliche Reaktionswege. Zum Einen kann durch Addition das Alkylnitrit gebildet werden (a), zum Anderen besteht die Möglichkeit der H-Abstraktion unter Bildung eines Aldehyds oder Ketons und HNO (b) [Falgayrac et al., 2004; Deng et al., 2001].

Da allerdings nur die Fluoreszenz des jeweiligen Alkoxy-Radikals gemessen wurde, konnten beide Reaktionen nebeneinander ablaufen. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, im Vorhinein eine Aussage darüber zu treffen, welcher Kanal bevorzugt wird.

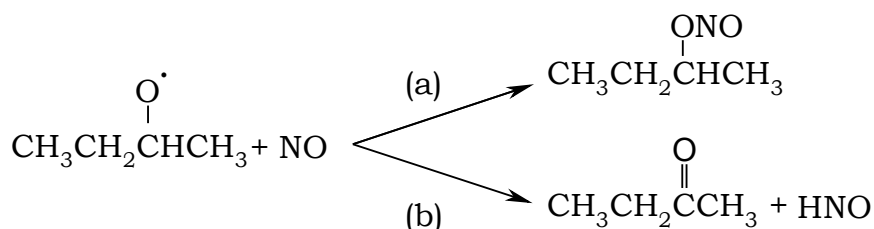


Die Reaktionen der Radikale mit NO werden in den folgenden Kapiteln separat vorgestellt und vergleichend gegenübergestellt.



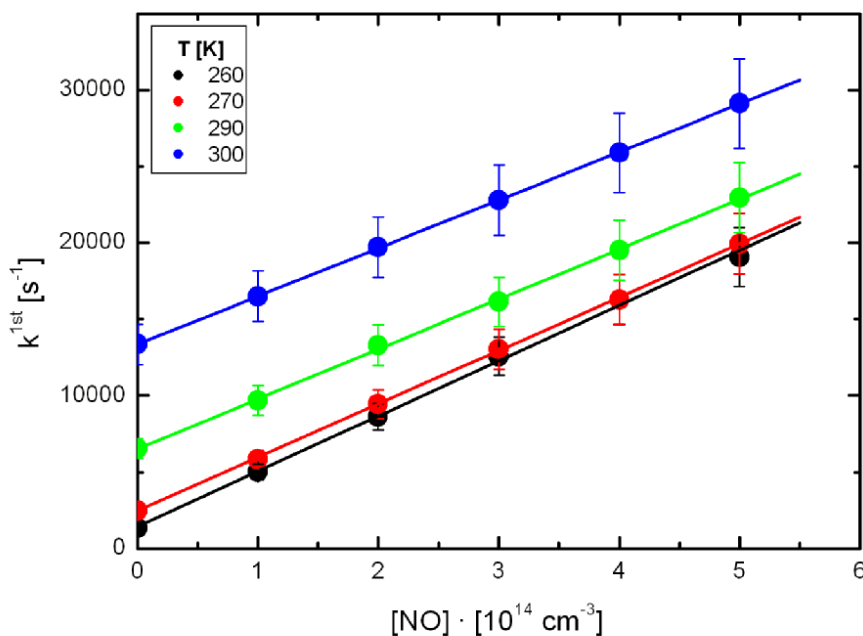
### 5.3.1 Das 2-Butoxy-Radikal

Im Falle der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit NO kann entweder 2-Butylnitrit (a) oder 2-Butanon und HNO (b) entstehen.



Da die Reaktionsenthalpien beider Reaktionswege mit Werten von  $-177 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (a) und  $-165 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (b) annähernd gleich groß sind, können auch hier keine Rückschlüsse bezüglich des bevorzugten Reaktionskanals gezogen werden.

Die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit NO wurde bei 53 mbar und Temperaturen zwischen 260 und 300 K untersucht. Die NO-Konzentration wurde über einen Bereich von  $1\cdot 10^{14} - 5\cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  variiert; die Radikalkonzentration betrug  $5\cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .



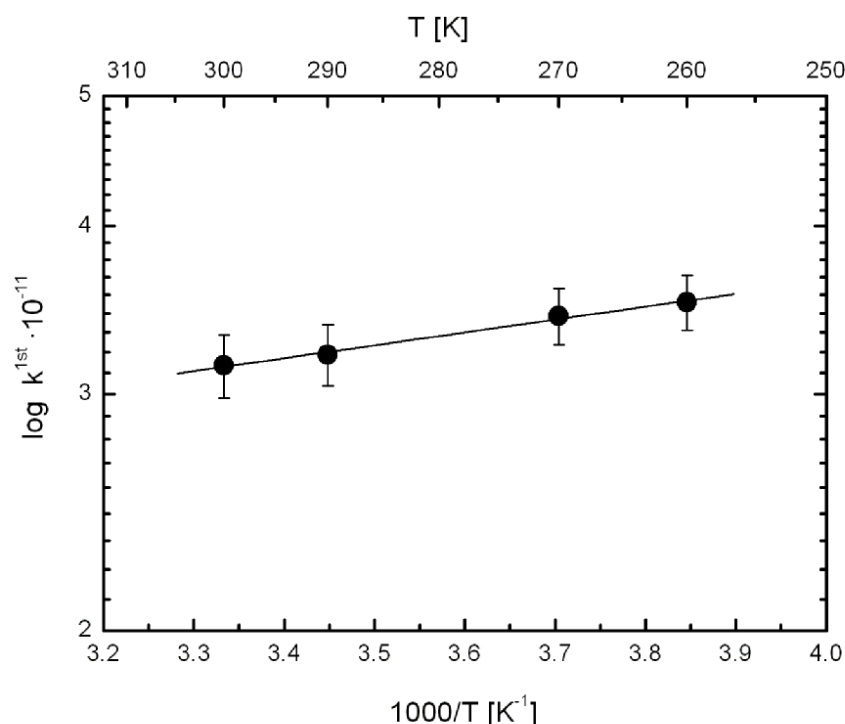
**Abbildung 5.3.1.1:** Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit NO für verschiedene Temperaturen,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5\cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Der eingestellte Druck ist mit 53 mbar so hoch, dass in Anlehnung an andere Arbeiten und kleinere Alkoxy-Radikale [Atkinson, 1997a-b; Deng et al., 2000; Falgayrac et al., 2004; Lotz, 2002] davon ausgegangen werden kann, dass der Additionskanal sein Hochdrucklimit (5 Torr) bereits überschritten hat [Atkinson, 1997a]. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit auch keine druckabhängigen Messungen durchgeführt. Die aus Abbildung 5.3.1.1 resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 5.3.1.1:** Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit NO,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ .

T [K]	$k_{\text{NO}} [10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$
260	$2.51 \pm 0.16$
270	$2.43 \pm 0.11$
290	$2.21 \pm 0.17$
300	$2.15 \pm 0.11$

Aus den Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich die folgende Arrhenius-Auftragung der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit NO.



**Abbildung 5.3.1.2:** Arrhenius-Auftragung der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit NO,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Aus Abbildung 5.3.1.2 ist eine leicht negative Temperaturabhängigkeit für die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit NO zu erkennen.

$$k_{2\text{-BuO}\cdot\text{NO}} = 7.5 \cdot 10^{-12} \cdot \exp \left[ \frac{(2.6 \pm 1.0) \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung zu anderen Arbeitsgruppen [Atkinson, 1997b; Deng *et al.*, 2000; Falgayrac *et al.*, 2004; Lotz, 2002].

**Tabelle 5.3.1.2:** Arrheniusparameter der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit NO im Vergleich mit Literaturdaten.

	$A \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$E_A \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	Methode
Diese Arbeit	$(7.5 \pm 2.5) \cdot 10^{-12}$	$-2.6 \pm 1.0$	LP / LIF
Lotz <i>et al.</i> , 2001	$(9.1 \pm 2.7) \cdot 10^{-12}$	$-3.4 \pm 0.6$	LP / LIF
Falgayrac <i>et al.</i> , 2004	$(4.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-12}$	$-4.9 \pm 0.3$	LP / LIF
Deng <i>et al.</i> , 2000	$(7.5 \pm 1.7) \cdot 10^{-12}$	$-2.98 \pm 0.47$	LP / LIF
Atkinson, 1997b	$2.3 \cdot 10^{-11}$	$-1.25$	SAR

Deng *et al.* [2000] ermittelten in einem Temperaturbereich von 223 bis 311 K und bei Drücken zwischen 50 und 175 Torr eine leicht negative Temperaturabhängigkeit der Reaktion und erhalten eine Aktivierungsenergie von  $-2.98 \pm 0.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , die nahezu genau den Wert der hier ermittelten Aktivierungsenergie wiedergibt. Eine Druckabhängigkeit konnten sie über den von Ihnen gewählten Druckbereich nicht detektieren.

Atkinson [1997b] gibt allgemein für die Reaktion von Alkoxy-Radikalen mit NO eine Aktivierungsenergie von  $-1.25 \text{ kJ mol}^{-1}$  an. Dieser Wert wurde mittels der Struktur-Aktivitäts-Relation (SAR) ermittelt, welche die Möglichkeit bietet, unbekannte Geschwindigkeitskonstanten abzuschätzen und so Reaktionsenthalpien zu ermitteln.

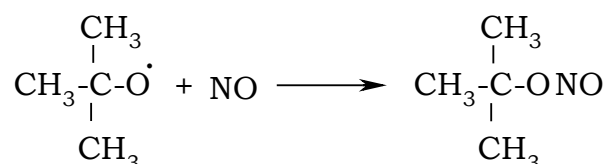
Die von Falgayrac *et al.*, [2004] ermittelte Aktivierungsenergie hat mit  $-4.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  den größten Wert, was darauf zurückzuführen sein könnte, dass diese Messungen im Gegensatz zu allen anderen hier zitierten Arbeiten in Helium und nicht in  $\text{N}_2$  durchgeführt wurden. Zudem geben Falgayrac *et al.* [2004] an, dass sie bei der

Messung über einen Druckbereich von 65–197 mbar keine Druckabhängigkeit ermittelt haben.

Lotz [2002] ermittelte ebenfalls, dass die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit NO über einen Druckbereich von 5-80 Torr keine Druckabhängigkeit aufweist. Diese Tatsache weist ebenso wie die negative Temperaturabhängigkeit darauf hin, dass es sich bei der Reaktion um eine Addition des NO an das Alkoxy-Radikals handelt und nicht um eine Wasserstoff-Abstraktion.

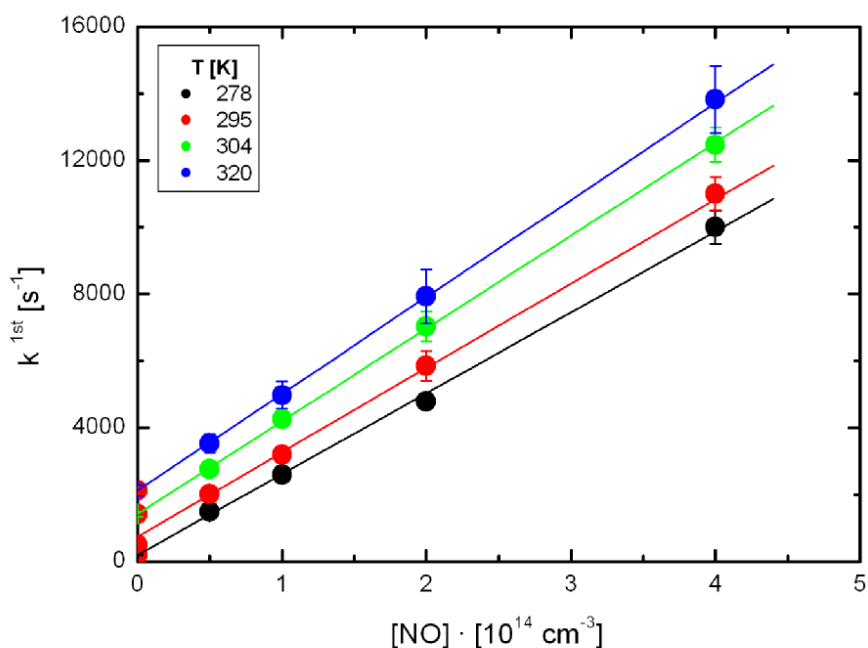
### 5.3.2 Das *tert*-Butoxy-Radikal

Bei der Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals kann sich nur das *tert*-Butylnitrit zurückbilden.



Bei der Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms von der  $\beta$ -ständigen Methyl-Gruppe würde ein Übergangszustand durchlaufen, der mit  $\Delta H_R = 200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  endotherm und somit energetisch ungünstig ist [Benson, 1980]. Die Reaktionsenthalpie der Bildung des *tert*-Butylnitrits liegt bei  $-176 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [Benson, 1980].

Die Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit NO wurde bei 53 mbar und Temperaturen zwischen 278 K und 304 K untersucht. Die NO-Konzentration wurde über einen Bereich von  $5\cdot 10^{13} - 4\cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  variiert. Die Radikalkonzentration betrug  $\sim 5\cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .



**Abbildung 5.3.2.1:** Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit NO für verschiedene Temperaturen,  $p = 53$  mbar,  $[tert-C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Geschwindigkeit der Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikal mit NO ist nahezu temperaturunabhängig. Die Tabelle 5.3.2.1 liefert die Absolutwerte für die jeweiligen Temperaturen.

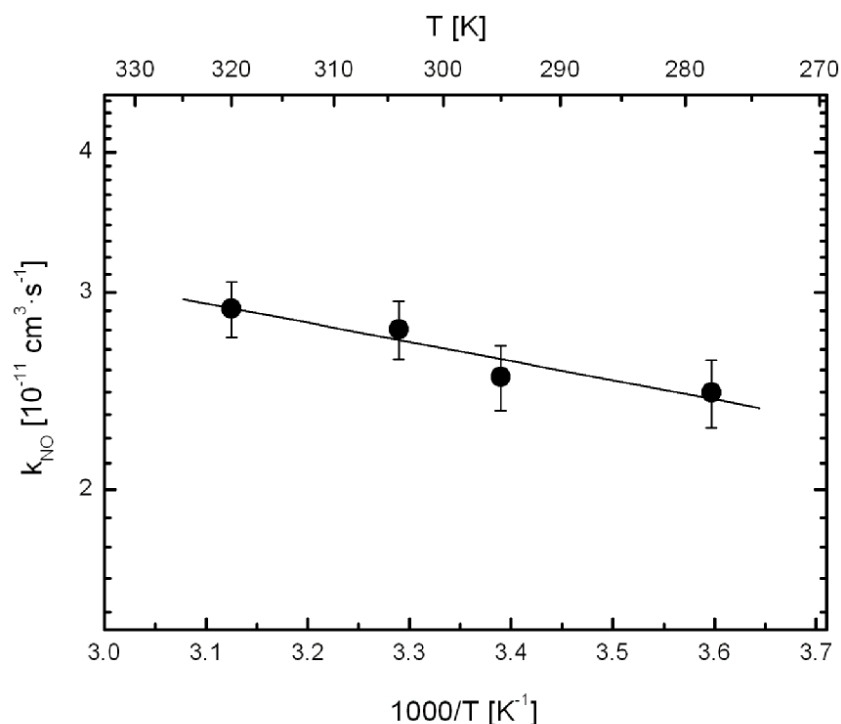
**Tabelle 5.3.2.1:** Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit NO,  $p = 53$  mbar,  $[tert-C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

T [K]	$k_{\text{NO}} [10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$
278	$2.4 \pm 0.1$
295	$2.5 \pm 0.2$
304	$2.8 \pm 0.2$
320	$2.9 \pm 0.3$

Durch lineare Regression ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion der folgende Arrhenius-Ausdruck:

$$k_{\text{tert-BuO}\cdot\text{NO}} = 1.8 \cdot 10^{-10} \cdot \exp \left[ - \frac{(4.4 \pm 2.1) \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die Arrhenius-Auftragung der Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit NO ist in der folgenden Abbildung zu sehen ist.



**Abbildung 5.3.2.2:** Arrhenius-Auftragung der Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit NO, [*tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O] ~ 5 · 10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>, p = 53 mbar

Die Aktivierungsenergie beträgt 4.4 kJ·mol<sup>-1</sup> für die Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit NO. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit allen anderen Arbeitsgruppen [Blitz *et al.*, 1999; Lotz *et al.*, 2000; Atkinson, 1997b]. So geben Blitz *et al.* [1999] eine Aktivierungsenergie von 2.9 kJ mol<sup>-1</sup> an. Lotz *et al.* [2000] ermittelte einen Wert von 3.2 kJ mol<sup>-1</sup>.

Eine Annahme ist der Wert von Atkinson [1997b], welcher mit SAR-Rechnungen für die Reaktion aller Alkoxy-Radikale (mit mehr als vier Kohlenstoff-Atomen) mit NO eine leicht negative Temperaturabhängigkeit ermittelt hat. Die von Atkinson berechnete Aktivierungsenergie weicht mit -1.25 kJ mol<sup>-1</sup> von denen im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen und allen weiteren präsentierten experimentell ermittelten Daten ab [Atkinson, 1997b].

Die Arrhenius-Parameter anderer Arbeitsgruppen finden sich im Vergleich zu den in Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten in Tabelle 5.3.2.2.

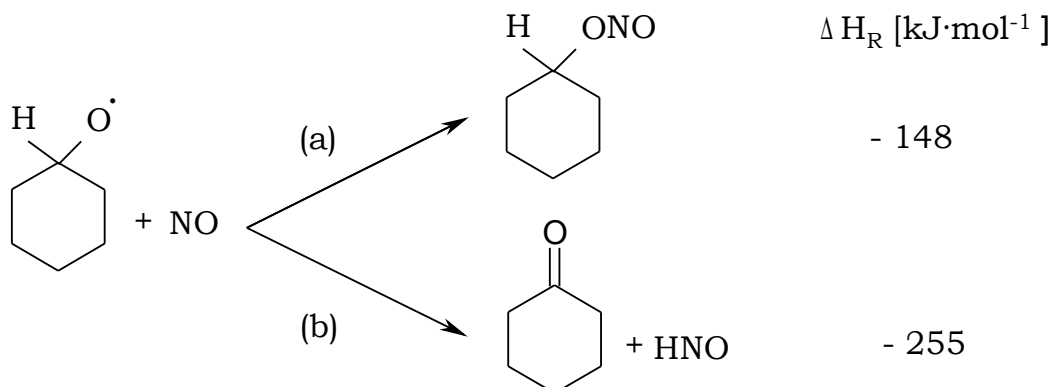
**Tabelle 5.3.2.2:** Arrheniusparameter der Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit NO im Vergleich mit Literaturdaten.

	$A [s^{-1}]$	$E_A [kJ \cdot mol^{-1}]$	Methode
Diese Arbeit	$1.76 \cdot 10^{-11}$	$4.4 \pm 2.1$	LP / LIF
Lotz <i>et al.</i> , 2000	$(7.6 \pm 1.1) \cdot 10^{-12}$	$3.2 \pm 0.8$	LP / LIF
Blitz <i>et al.</i> , 1999	$(7.8 \pm 1.8) \cdot 10^{-12}$	$2.9 \pm 0.3$	LP / LIF
Atkinson, 1997b	$2.3 \cdot 10^{-11}$	-1.25	SAR

Insgesamt ist der Betrachtung der Werte zu entnehmen, dass die Ergebnisse im Rahmen der Fehlertoleranzen und der kleinen Werte für die Aktivierungsenergien eine kaum merkliche Temperaturabhängigkeit bei den Arbeitsgruppen aufweisen, die die Werte experimentell ermittelt haben.

### 5.3.3 Das *cyclo*-Hexoxy-Radikal

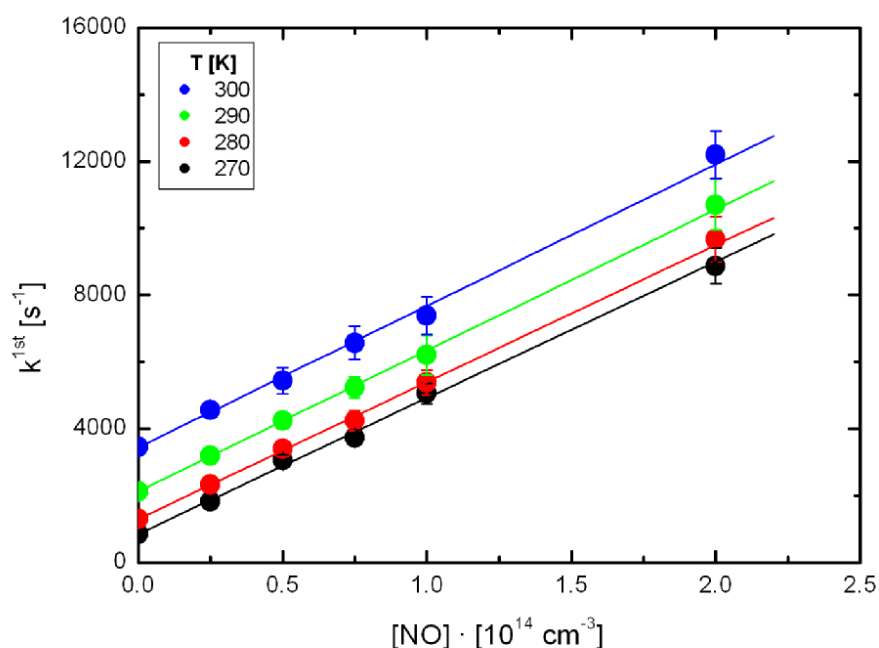
Ebenso wie beim 2-Butoxy-Radikal kann sich bei der Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikal mit NO zum Einen das Nitrit zurückbilden (a), zum Anderen können Cyclohexanon und HNO entstehen (b).



Die Reaktionsenthalpie der Bildung des *cyclo*-Hexylnitrits (a) aus dem *cyclo*-Hexoxy-Radikal und NO ist mit einem Wert von - 148  $kJ \cdot mol^{-1}$  etwa 100  $kJ \cdot mol^{-1}$  weniger exotherm als die Bildung von Cyclohexanon und HNO (- 255  $kJ \cdot mol^{-1}$ ) (b).

Die Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit NO wurde bei 53 mbar und Temperaturen zwischen 270 und 300 K untersucht. Die Konzentration von NO wurde über einen Bereich von  $1 \cdot 10^{14}$  -  $5 \cdot 10^{14}$   $cm^{-3}$  variiert. Die Radikalkonzentration betrug  $3 \cdot 10^{12}$   $cm^{-3}$ .

Abbildung 5.3.3.1 zeigt die Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten gegen die NO-Konzentration für verschiedene Temperaturen.



**Abbildung 5.3.3.1:** Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit NO für verschiedene Temperaturen,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ .

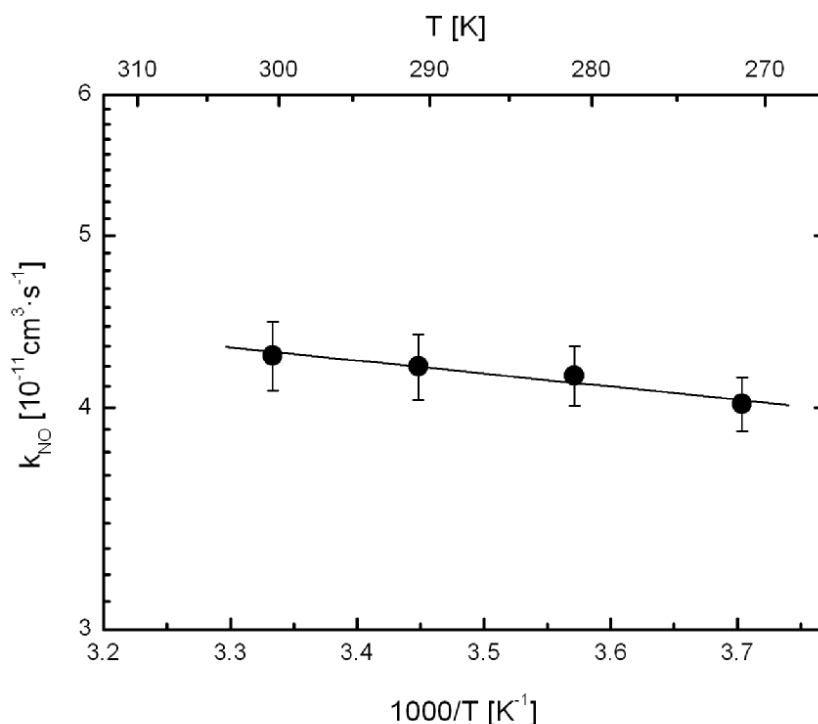
Schon anhand der Abbildung kann man erkennen, dass auch die Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit NO keine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit zeigt. Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 5.3.3.1 zusammengefasst.

**Tabelle 5.3.3.1:** Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit NO für verschiedene Temperaturen,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

T [K]	$k_{\text{NO}} [10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$
270	$4.02 \pm 0.19$
280	$4.17 \pm 0.22$
290	$4.22 \pm 0.31$
300	$4.28 \pm 0.39$



Aus den Geschwindigkeitskonstanten wurde die Arrhenius-Auftragung der Reaktion erstellt.



**Abbildung 5.3.3.2:** Arrhenius-Auftragung der Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit NO,  $p = 53$  mbar,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Aus der Steigung der Geraden der Arrhenius-Auftragung ließ sich der Arrhenius-Ausdruck für die Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit NO ermitteln:

$$k_{c\text{-HexO}+\text{NO}} = 7.4 \cdot 10^{-11} \cdot \exp \left[ - \frac{(1.4 \pm 1.1) \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die Aktivierungsenergie ist mit einem Wert von  $1.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ebenfalls sehr gering. Ein Vergleich mit Literaturdaten für diese Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit NO ist jedoch nicht möglich, da bis zum heutigen Zeitpunkt noch keine weiteren Daten veröffentlicht sind. Allerdings ist das Resultat in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen der beiden weiteren untersuchten Alkoxy-Radikale, wie dem 2-Butoxy- oder dem *tert*-Butoxy-Radikal, die alle eine kaum merkbare Temperaturabhängigkeit aufweisen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle 3 Radikale sehr schnell mit NO reagieren, die Temperaturabhängigkeit der Reak-

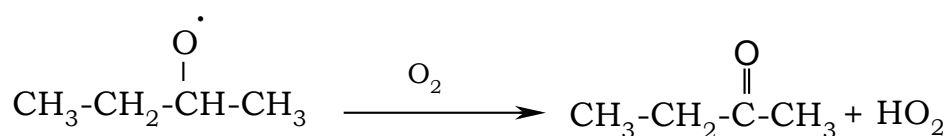
tionsgeschwindigkeit sowie die Aktivierungsenergie jedoch gering sind. Die Tatsache, dass bei allen Radikalen der extrapolierte Achsenabschnitt der Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls entspricht, zeigt dass das bei der Photolyse der Alkylnitrite gebildete NO keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls hat.

#### 5.4 Die Reaktion von Alkoxy-Radikalen mit Sauerstoff

Die Reaktion von Alkoxy-Radikalen mit Sauerstoff gehört zu den atmosphärisch wichtigsten Reaktionen. Die Reaktion ist im allgemeinen sehr langsam, da ein  $\alpha$ -H-Atom abgespalten werden muss. Es entstehen HO<sub>2</sub> und, in Abhängigkeit der strukturellen Beschaffenheit des Radikals, ein Aldehyd oder ein Keton.

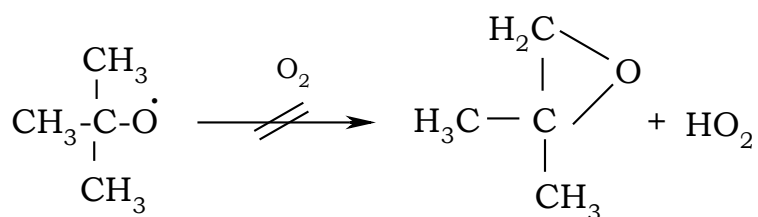
Das Interesse an dem Verständnis der Reaktionen mit Sauerstoff erklärt sich dadurch, dass bei der Reaktion ein HO<sub>2</sub>-Molekül gebildet wird, welches in Anwesenheit von Stickoxiden OH-Radikale bildet. Dieses OH-Radikal steht erneut für einen Angriff an ein VOC zu Verfügung (Kapitel 1).

Bei der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit Sauerstoff entsteht 2-Butanon und HO<sub>2</sub>, da das 2-Butoxy-Radikal über ein  $\alpha$ -H-Atom verfügt; die Reaktionsenthalpie hat einen Wert von - 100 kJ·mol<sup>-1</sup>.



Die Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit Sauerstoff hat beim Vergleich der einzelnen Reaktionen eine besondere Rolle. Da beim *tert*-Butoxy-Radikal kein  $\alpha$ -H-Atom vorhanden ist, sollte eine Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit O<sub>2</sub> nahezu ausgeschlossen sein.

Die Bildung des Produktes 2,2-Dimethyloxiran ist zwar insgesamt exotherm und somit thermisch begünstigt, allerdings ist die Bildung des Übergangszustandes, bei der ein Bi-Radikal entsteht, mit einem Wert von 200 kJ·mol<sup>-1</sup> stark endotherm [Benson, 1980]. Wenn doch ein Bi-Radikal entsteht, kann sich dieses nur über einen konzertierten Übergangszustand in das 2,2-Dimethyloxiran umlagern.



Insgesamt ist also zu erwarten, dass die Abstraktion eines H-Atoms von einer Methyl-Gruppe so langsam verläuft, dass sie nicht messbar ist.

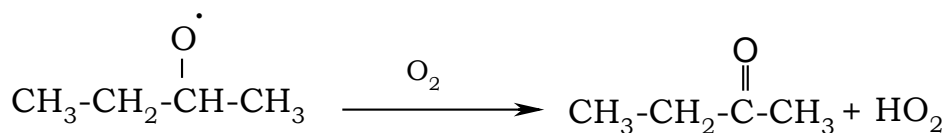
Die Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff liefert als Produkte Cyclohexanon und HO<sub>2</sub>, die Reaktionsenthalpie beträgt - 30 kJ·mol<sup>-1</sup>.



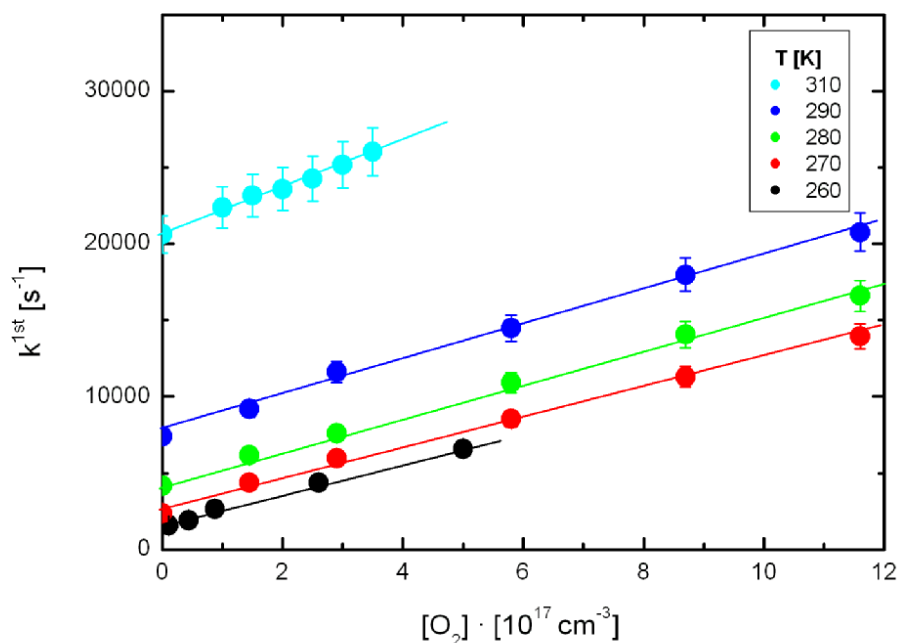
In den folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Reaktionen der Alkoxy-Radikale mit Sauerstoff vergleichend gegenübergestellt.

#### 5.4.1 Das 2-Butoxy-Radikal

Die Struktur des 2-Butoxy-Radikals ermöglicht den Angriff eines Sauerstoff-Moleküls und die Abstraktion eines H-Atoms unter Bildung von 2-Butanon und HO<sub>2</sub>. Bei der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit Sauerstoff entsteht 2-Butanon und HO<sub>2</sub>, da das 2-Butoxy-Radikals über ein α-H-Atom verfügt; die Reaktionsenthalpie hat einen Wert von - 100 kJ·mol<sup>-1</sup>.



Die Experimente wurden bei einem Druck von 53 mbar durchgeführt; die Radikalkonzentration betrug 5·10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>. Die Temperatur wurde während der Messungen über einen Bereich von 260 – 310 K variiert. Die ermittelte Temperaturabhängigkeit der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit O<sub>2</sub> ist in Abbildung 5.4.1.1 zu sehen.

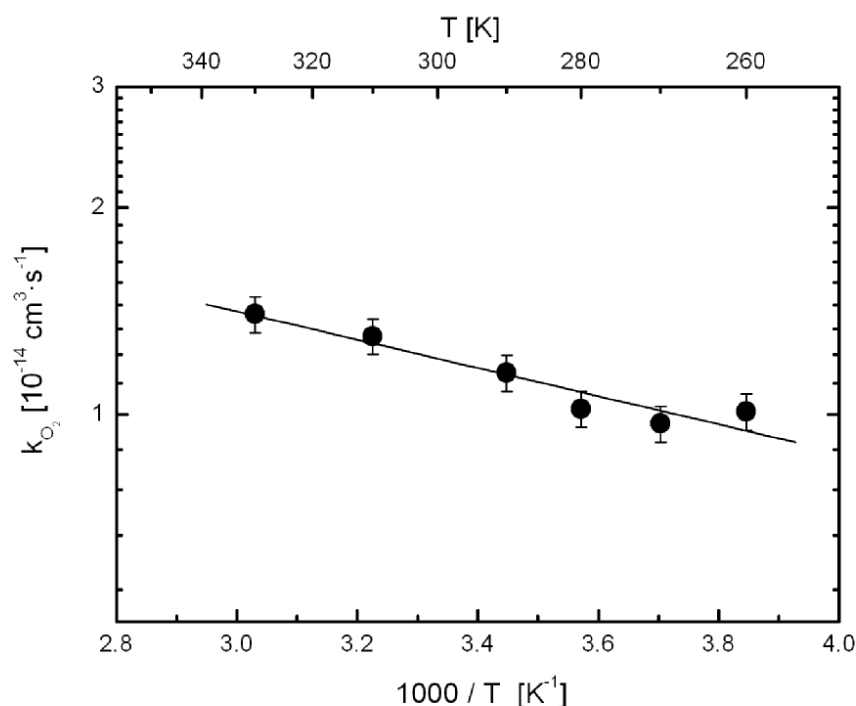


**Abbildung 5.4.1.1:** Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit  $O_2$  für verschiedene Temperaturen,  $[2-C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ .

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Abreaktion des 2-Butoxy-Radikals ändert sich mit Zunahme der zugesetzten Sauerstoff-Reaktion deutlich. Allerdings ist die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für die Reaktion nur gering. Die Aktivierungsenergie der Reaktion sollte also einen relativ kleinen Wert haben. Die aus den Messungen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle 5.4.1.1 aufgeführt, Abbildung 5.4.1.2 zeigt die resultierende Arrhenius-Auftragung .

**Tabelle 5.4.1.1:** Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit  $O_2$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[2-C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

T [K]	$k_{O_2} [10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$
260	$0.97 \pm 0.11$
270	$0.99 \pm 0.07$
280	$1.07 \pm 0.12$
290	$1.15 \pm 0.05$
310	$1.36 \pm 0.11$



**Abbildung 5.4.1.2:** Arrhenius-Auftragung der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit O<sub>2</sub>,  $p = 53$  mbar,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

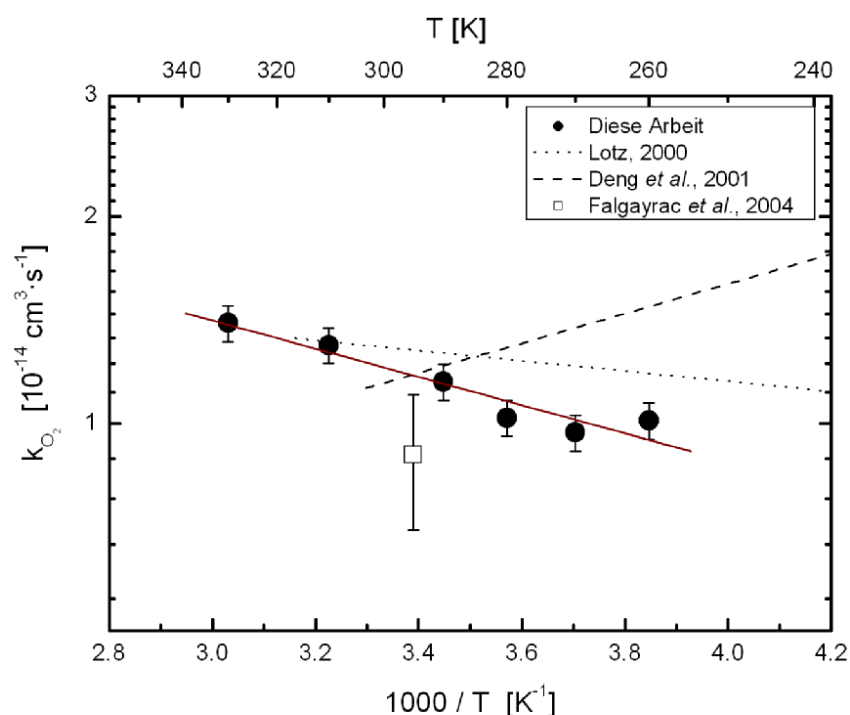
Die Arrhenius-Auftragung liefert folgenden Ausdruck für die Aktivierungsenergie der Reaktion:

$$k_{2\text{-BuO}\cdot\text{O}_2} = 5.8 \cdot 10^{-14} \cdot \exp \left[ - \frac{(3.9 \pm 0.9) \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \quad \text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Ein Vergleich zu anderen Arbeiten [Deng et al., 2000; Lotz, 2002, Falgayrac et al., 2004] ist Tabelle 5.4.1.2 zu entnehmen. Abbildung 5.4.1.3 zeigt die experimentell in dieser Arbeit ermittelten Daten im Vergleich zu den Literaturdaten

**Tabelle 5.4.1.2:** Arrheniusparameter für die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit Sauerstoff im Vergleich mit Literaturdaten.

	$A [\text{s}^{-1}]$	$E_A [\text{kJ mol}^{-1}]$	Methode
Diese Arbeit	$5.8 \cdot 10^{-14}$	$3.8 \pm 1.2$	LP/LIF
Lotz, 2002	$2.3 \cdot 10^{-14}$	$1.4 \pm 0.8$	LP/LIF
Deng et al., 2000	$1.33 \cdot 10^{-15}$	$-5.48 \pm 0.69$	LP/LIF
Falgayrac et al., 2004	295 K: $k^{2\text{nd}} = 9 \pm 2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (He)		



**Abbildung 5.4.1.3:** Arrhenius-Auftragung der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit O<sub>2</sub>,  $p = 53$  mbar,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  im Vergleich mit Literaturdaten.

Lotz [2002] ermittelte eine Aktivierungsenergie von  $1.4 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; der A-Faktor ergab sich zu  $2.3 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ . Diese Aktivierungsenergie ist im Rahmen der angegebenen Fehler mit der hier gemessenen vergleichbar.

Deng *et al.* [2000] geben für die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit O<sub>2</sub> einen Arrhenius-Ausdruck von  $k_{\text{O}_2} = 1.33 \pm 0.43 \cdot 10^{-15} \cdot \exp(5.48 \pm 0.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$ , ermittelten also eine negative Temperaturabhängigkeit. Der Absolutwert bei 298 K stimmt allerdings sehr gut mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert bei 298 K von  $1.18 \pm 0.1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Deng *et al.*, 2000] überein.

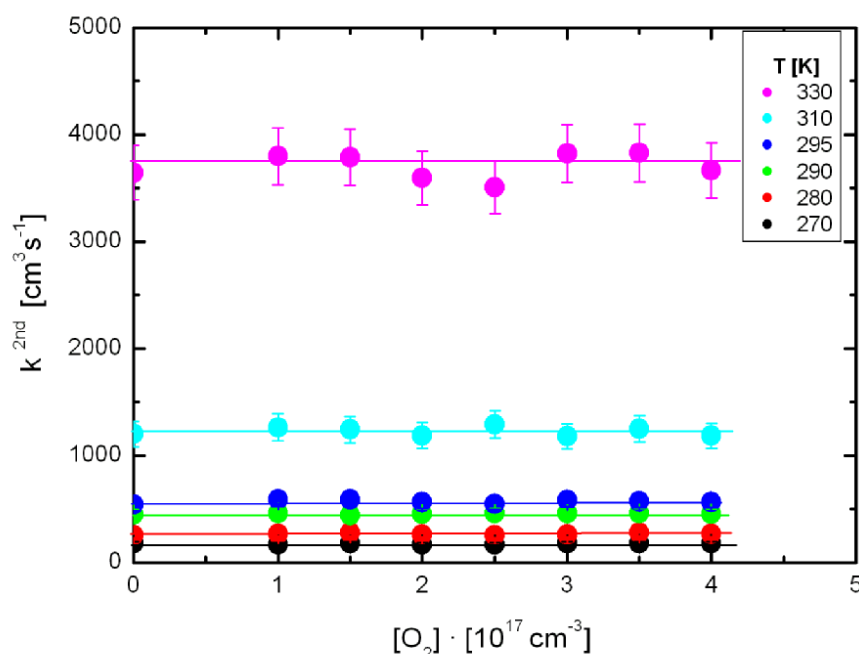
Falgayrac *et al.* [2004] bestimmten die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit Sauerstoff nur bei 291 K und 295 K und einem Druck von 131 mbar, weswegen an dieser Stelle keine Aktivierungsenergie angegeben werden kann. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstante passen mit einem Wert von  $9 \pm 2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  für beide Temperaturen sehr gut zu den in dieser Arbeit experimentell ermittelten Daten.

### 5.4.2 Das *tert*-Butoxy-Radikal

Aufgrund der strukturellen Beschaffenheit des *tert*-Butoxy-Radikals ist eine Reaktion mit Sauerstoff nahezu ausgeschlossen. In der vorliegenden Arbeit wurde trotzdem versucht, die Geschwindigkeitskonstante mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen, um einen Grenzwert für diese Reaktion bestimmen zu können.

Eine Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals ist nur dann möglich, wenn das Sauerstoffmolekül ein H-Atom von einer der Methyl-Gruppen abstrahieren würde. Diese Reaktion würde über einen konzentrierten Übergangszustand mit einem Bi-Radikal zur Bildung des 2,2-Dimethyloxirans führen. Da diese Reaktion thermisch sehr ungünstig ist, ist zu erwarten, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion so klein sind, dass die Reaktion kaum zu messen sein sollte.

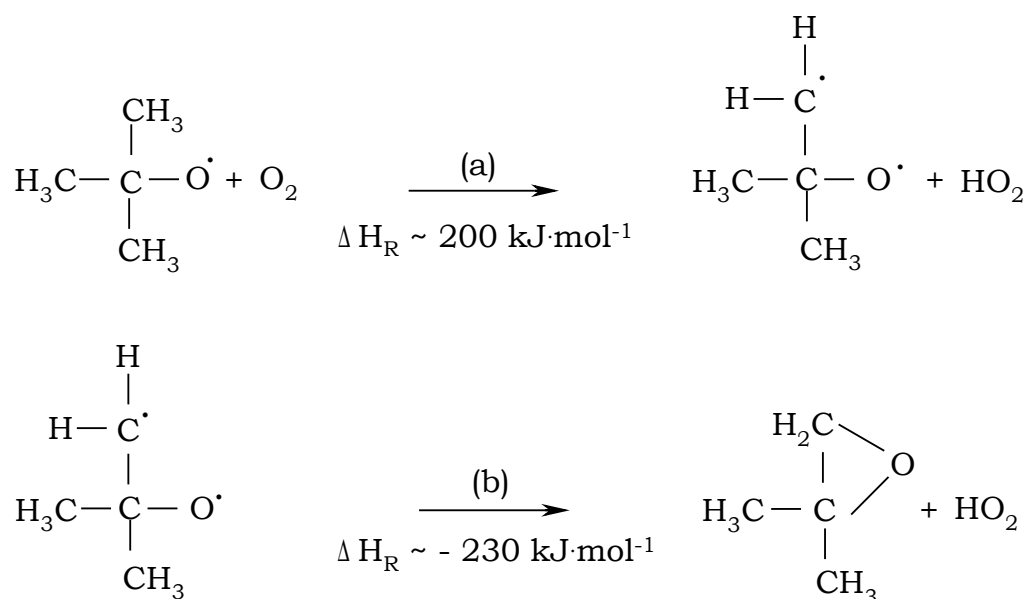
Die Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit Sauerstoff wurde bei 53 mbar und einer Radikalkonzentration von  $\sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  experimentell untersucht, die Temperatur wurde über einen Bereich von 270 – 330 K variiert.



**Abbildung 5.4.2.1:** Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit  $\text{O}_2$  für verschiedene Temperaturen,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Wie zu erwarten, findet keine Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit Sauerstoff statt. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ändert sich unabhängig von der Temperatur und der eingesetzten Sauerstoff-Konzentration nicht.

Diese Tatsache bestätigt die zu Beginn dieses Kapitels durchgeführte Berechnung der Reaktionsenthalpien nach der Additivitätstheorie nach Benson [1980], bei der sich ergab, dass die Reaktion aufgrund der hohen Reaktionsenthalpie bei der Bildung des Übergangszustandes nicht oder nur ganz langsam abläuft.



Obwohl die Bildung des 2,2-Dimethyloxirans aus dem Bi-Radikal stark exotherm ist (b), ist die Bildung des Übergangszustandes (a) ist mit einem Wert von etwa  $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  zu endotherm, um den Übergangszustand zu erreichen. Aus diesem Grund kann die Reaktionsgeschwindigkeit des *tert*-Butoxy-Radikals mit Sauerstoff insgesamt nur zu  $k \leq 4.2 \pm 0.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$  angegeben werden.

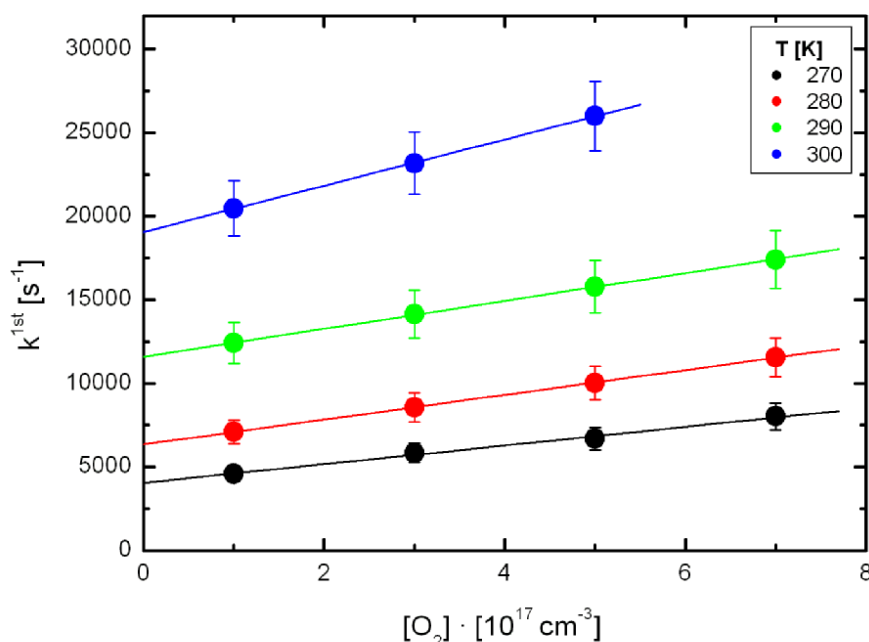
Der in dieser Arbeit ermittelte Wert kann nur direkt mit dem Wert von Lotz *et al.* [2002] verglichen werden, welcher einen Grenzwert von  $1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$  als Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion bei 298 K ermittelte. Weitere Literaturdaten sind nicht bekannt, aus diesem Grund können an dieser Stelle keine ausführlichen Vergleiche zu anderen Arbeiten gezogen werden.



### 5.4.3 Das *cyclo*-Hexoxy-Radikal

Die Untersuchung der Sauerstoff-Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals wurde wie bei den beiden zuvor untersuchten Radikalen über einen Sauerstoff-Konzentrationsbereich von  $1 \cdot 10^{17} - 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bei 53 mbar und zwischen 270 K und 300 K durchgeführt.

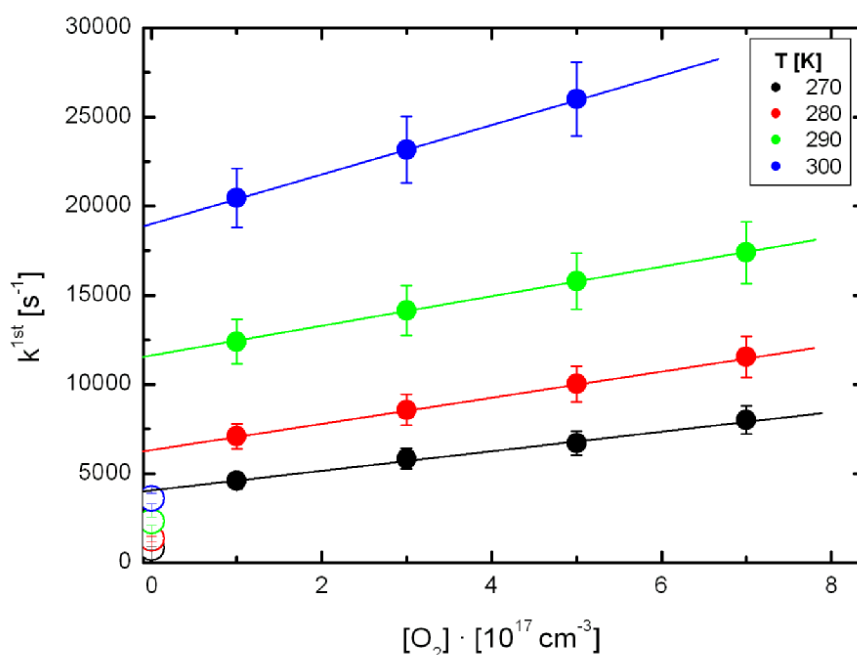
Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion ist auch beim *cyclo*-Hexoxy-Radikal relativ gering. Abbildung 5.4.3.1 zeigt die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k^{1\text{st}}$  für die gemessenen Temperaturen in einer Auftragung gegen die  $\text{O}_2$ -Konzentration.



**Abbildung 5.4.3.1:** Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff für verschiedenen Temperaturen,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Wie bei den bereits zuvor untersuchten Alkoxy-Radikalen wäre nun zu erwarten, dass der Achsenabschnitt der Geraden der Messung des thermischen Zerfalls bei gleichen Reaktionsbedingungen ohne Zugabe von Sauerstoff entsprechen sollte. Durch Extrapolation und Vergleich mit den Messergebnissen aus Kapitel 5.2.3 ergibt sich allerdings, dass im Fall des *cyclo*-Hexoxy-Radikals ein von den reinen Zerfallsmessungen stark abweichender Achsenabschnitt resultiert. Die Werte, die erhalten werden, wenn nur der Verlust des *cyclo*-Hexoxy-Radikals durch thermischen Zerfall unter Ausschluss

von Sauerstoff gemessen wird, sind sehr viel kleiner, als die Werte, die durch die Extrapolation erhalten werden. In Abbildung 5.4.3.2 sind die gemessenen Werte des thermischen Zerfalls sowie die aus den Messungen mit Sauerstoff erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten aufgetragen.



**Abbildung 5.4.3.2:** Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff für  $O_2 = 1 - 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (geschlossene Symbole) und der aus den Zerfallsmessungen resultierende Wert für  $O_2 = 0 \text{ cm}^{-3}$  (offene Symbole) für verschiedene Temperaturen,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Tatsache, dass die aus der Extrapolation erhaltenen Werte so stark von den gemessenen Werten abweichen, legt die Vermutung nahe, dass das *cyclo*-Hexoxy-Radikal noch einen weiteren Reaktionskanal aufweisen muss.

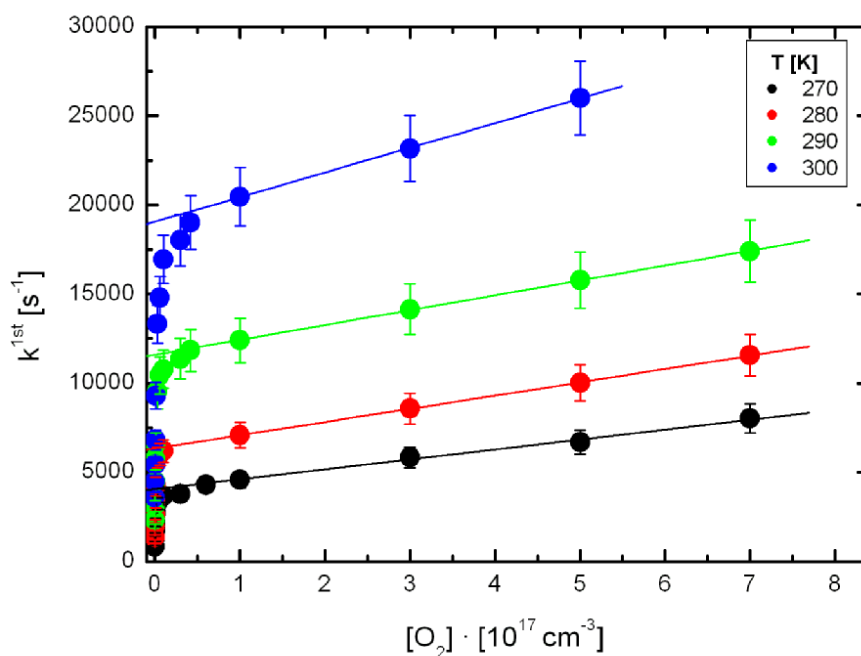
Es ist anzunehmen, dass bei der Reaktion mit Sauerstoff nicht nur Cyclohexanon und  $\text{HO}_2$  entstehen, sondern dass es eine weitere Reaktion geben muss, die den Abbau des *cyclo*-Hexoxy-Radikals maßgeblich beeinflusst. Da sich das Reaktionsverhalten bei großen Sauerstoff-Konzentrationen nicht von dem anderer Alkoxy-Radikale unterscheidet, wird davon ausgegangen, dass sich der Unterschied nur durch die genaue Untersuchung in einem sehr viel kleineren Sauerstoff-Konzentrationsbereich ermitteln lässt.

In Tabelle 5.4.3.1 sind die unterschiedlichen Werte aus den Messungen und der Extrapolation vergleichend gegenübergestellt.

**Tabelle 5.4.3.1:** Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff,  $O_2 = 1 - 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

T [K]	Gemessene Werte für $O_2 = 0 \text{ cm}^{-3}$ $k^{1st} [\text{s}^{-1}]$	Ermittelte Werte aus dem Achsenabschnitt $k^{1st} [\text{s}^{-1}]$
270	$(8.5 \pm 0.5) \cdot 10^2$	$(3.9 \pm 0.2) \cdot 10^3$
280	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(6.3 \pm 0.3) \cdot 10^3$
290	$(2.2 \pm 0.3) \cdot 10^3$	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^4$
300	$(3.6 \pm 0.5) \cdot 10^3$	$(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^4$

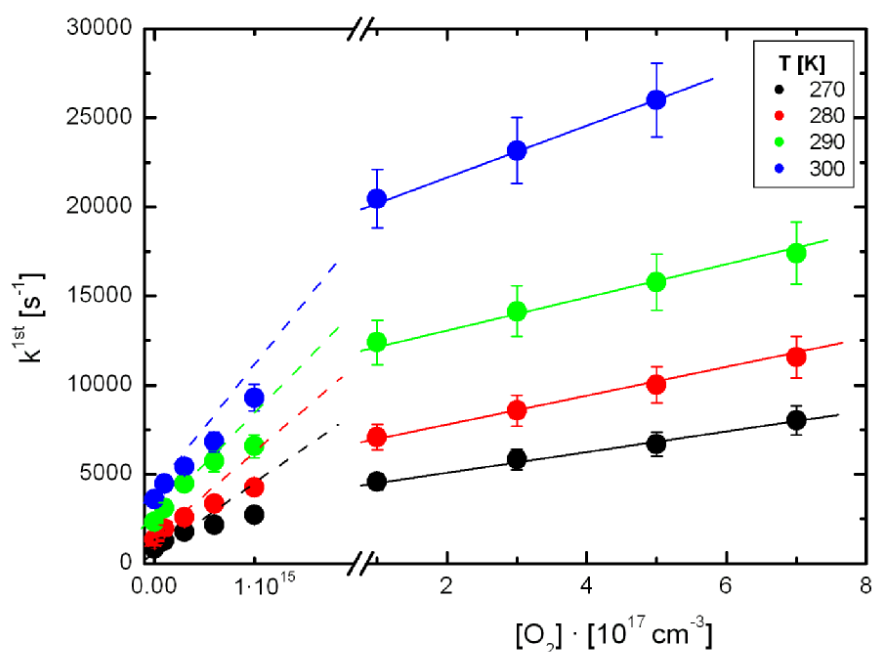
Um zu überprüfen, wie sich die Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals über einen größeren Konzentrationsbereich verhält, wurden zusätzlich Messungen in einem Konzentrationsbereich von  $O_2 = 1 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  durchgeführt.



**Abbildung 5.4.3.3:** Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff für verschiedene Temperaturen für  $[O_2] = 0 - 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Man erkennt, dass die Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff keinem einfachen linearen Verhalten über den kompletten Konzentrationsbereich folgt. Aus den Messwerten ergeben sich mindestens zwei unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten. Das würde bedeuten, dass bei kleinen Sauerstoffreaktionen eine Reaktion stattfindet, deren Einfluss bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht gemessen und diskutiert wurde. Es muss aber in jedem Fall davon ausgegangen werden, dass die Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals sich mit zunehmender Sauerstoffkonzentration verändert.

Um den Verlauf bei kleinen und großen Sauerstoff-Konzentrationen deutlich hervorzuheben, zeigt Abbildung 5.4.3.4 eine Auftragung mit unterbrochenen Achsen.



**Abbildung 5.4.3.4:** Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff für verschiedene Temperaturen,  $[O_2] = 0 - 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  mit unterbrochener Achse,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Geschwindigkeitskonstanten bei kleinen Sauerstoffkonzentrationen ( $O_2 < 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) sind um etwa einen Faktor  $1 \cdot 10^3$  größer als bei steigenden Sauerstoffkonzentrationen ( $O_2 > 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Die lineare Anpassung der Messdaten bei Konzentrationen unterhalb von  $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  Sauerstoff ergibt eine sehr viel steilere Steigung, als

die Anpassung der Messdaten oberhalb einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Die aus den Steigungen resultierenden Geschwindigkeitskonstanten für die jeweiligen Sauerstoff-Konzentrationen sind in Tabelle 5.4.3.2 aufgelistet.

**Tabelle 5.4.3.2:** Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des cyclo-Hexoxy-Radikals mit  $\text{O}_2$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

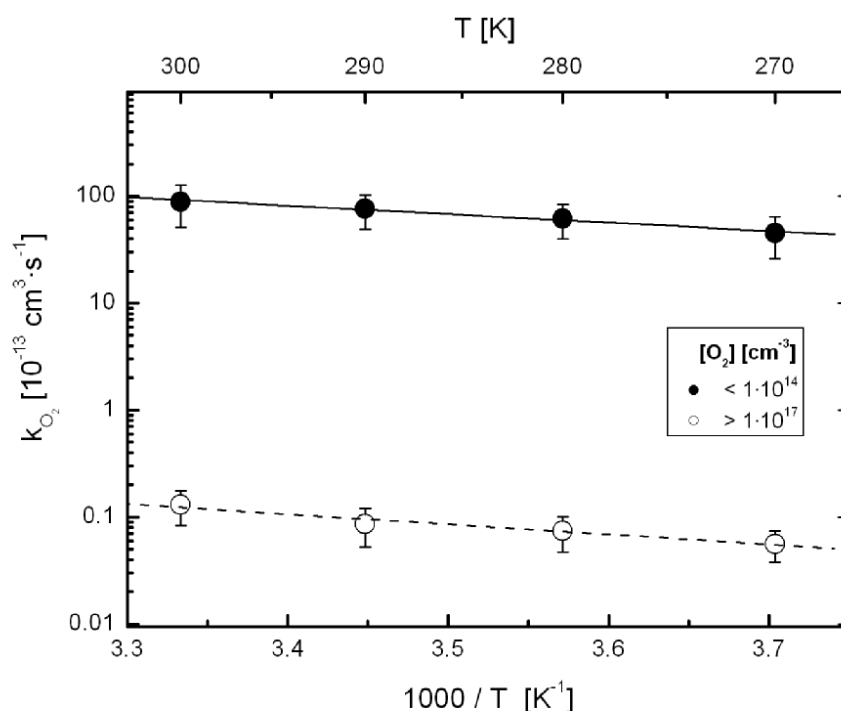
T [K]	$k_{\text{O}_2} [10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$ [ $\text{O}_2$ ] < $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$k_{\text{O}_2} [10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$ [ $\text{O}_2$ ] > $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
270	$4.5 \pm 1.8$	$5.6 \pm 0.6$
280	$6.2 \pm 2.7$	$7.4 \pm 1.1$
290	$7.6 \pm 3.5$	$8.6 \pm 1.8$
300	$8.9 \pm 4.2$	$14.0 \pm 5.9$

Man erkennt die deutlichen Unterschiede der Steigungen in Abhängigkeit der Sauerstoff-Konzentration. Betrachtet man den Verlauf für die Temperatur  $T = 270 \text{ K}$ , so fällt die Geschwindigkeitskonstante von  $4.5 \pm 1.8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  in einem Konzentrationsbereich unterhalb von  $\text{O}_2 > 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  auf  $5.6 \pm 0.6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei mehr als  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Sauerstoff.

Insgesamt gilt es hierbei allerdings zu berücksichtigen, dass die Steigungen unterhalb einer Sauerstoff-Konzentration von  $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  nur aus einigen Messpunkten gewonnen werden konnten, da die Genauigkeit der experimentellen Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten bei sehr kleinen Sauerstoffkonzentrationen aufgrund des eventuell bereits in der Reaktionszelle vorhandenen Rest-Sauerstoffes nachlässt.

Zudem ist die Erstellung einer Gasmischung bei sehr geringen Konzentrationen in gewissem Maße fehlerbehaftet, da eine kleine Änderung der Absolutwerte (z.B. im Rahmen der Fehlerbreiten der Messwerte oder durch eine nicht genau dosierte Sauerstoffmenge) eine deutliche Änderung der Steigung bewirkt. Jedoch auch unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen kann in jedem Fall festgehalten werden, dass es sich bei der Reaktion offensichtlich nicht nur um eine Reaktion zum Cyclohexanon handelt.

Anhand der Daten lässt sich die Arrhenius-Auftragung der Reaktion des Radikals für beide Konzentrationsbereiche ermitteln.



**Abbildung 5.4.3.5:** Arrhenius-Auftragung der Reaktion des cyclo-Hexoxy-Radikals mit  $O_2$  für beide Konzentrationsbereiche,  $p = 53$  mbar,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Die resultierenden Arrheniusparameter sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 5.4.3.3:** Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des cyclo-Hexoxy-Radikals mit  $O_2$ ,  $p = 53$  mbar,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

$O_2 [\text{cm}^{-3}]$	$A [\text{s}^{-1}]$	$E_A [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$< 1 \cdot 10^{14}$	$4.1 \cdot 10^{-9}$	$15.2 \pm 1.5$
$> 1 \cdot 10^{17}$	$1.7 \cdot 10^{-11}$	$17.7 \pm 2.7$

Der Frage nach der Aufklärung des Reaktionssystems haben sich bereits Zhang *et al.* [2004] gewidmet. Sie haben das Reaktionsverhalten des cyclo-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff in einem Temperaturbereich von 225 – 302 K und einem Konzentrationsbereich von  $O_2 = 1.6 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  untersucht. Die von Zhang *et al.* präsentierte Auftragung zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung spiegelt allerdings nur den Sauerstoff-Konzentrationsbereich oberhalb von etwa  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  wieder. Es kann also keine Angabe über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei

kleineren Konzentrationen gemacht werden. Zudem ist nur der Temperaturbereich zwischen 225 K und 268 K gezeigt. Aus der Arbeit kann keine Information über einen eventuell zusätzlichen Sauerstoff-Abhängigkeit der Reaktionen des *cyclo*-Hexoxy-Radikals gewonnen werden [Zhang *et al.*, 2004].

Zhang *et al.* geben ebenfalls keine Auskunft darüber, ob sie bei kleinen Sauerstoff-Konzentrationen Abweichungen von den erwarteten mono-exponentiellen Profilen ermittelt haben. Der Arrhenius-Ausdruck der Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff über den kompletten Temperaturbereich ermittelten sie zu  $k_{O_2} = (5.5 \pm 2.3) \cdot 10^{-12} \exp [(-14.3 \pm 0.8)/RT] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung zu der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Arrhenius-Ausdruck von  $k_{O_2} = 1.7 \cdot 10^{-11} \exp [(-17.7 \pm 2.7)/RT] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei Sauerstoffkonzentrationen oberhalb von  $[O_2] = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [Zhang *et al.*, 2005].

Zusätzlich untersuchten Zhang *et al.* [2005] das Reaktionsverhalten des 4-Methyl-*cyclo*-Hexoxy-Radikals und des perdeuterierten *cyclo*-Hexoxy-Radikals in Gegenwart von Sauerstoff. Die Untersuchungen fanden in einem Temperaturbereich von 228 – 292 K und einem Konzentrationsbereich von  $O_2 = 4.7 \cdot 10^{16} - 4.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  statt. Die Untersuchungen der Reaktion dieser Radikale mit Sauerstoff liefern folgende Arrhenius-Ausdrücke von  $k_{O_2, \text{mecyc}} = 1.4 \cdot 10^{-13} \exp [(-810 \pm 400)/T] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $k_{O_2, \text{d11-cyc}} = 3.7 \cdot 10^{-14} \exp [(-760 \pm 400)/T] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

In der Untersuchung betrachten sie den Reaktionsmechanismus des *cyclo*-Hexoxy-Radikals und geben als weitere sauerstoffabhängige Reaktion die des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals mit Sauerstoff an. Anhand dieses Reaktionsschemas untersuchten sie insbesondere die Konkurrenz zwischen dem Ringschluss und der Reaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals mit  $O_2$ , um hieraus die Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des 4-Methyl-*cyclo*-Hexoxy-Radikals und des perdeuterierten *cyclo*-Hexoxy-Radikals ermitteln. Hierfür wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals mit Sauerstoff der Literatur entnommen [Atkinson, 1997]. Die Aktivierungsenergie für den thermischen Zerfall beider Radikale beträgt etwa  $51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Zusätzlich erwähnen sie explizit, dass die gemessenen Profile linear sind, so dass davon ausgegangen werden kann, dass Zhang *et al.* im Gegensatz zu dieser Arbeit keine gekrümmten Profile erhalten haben [Zhang *et al.*, 2005].

Somit ist die in dieser Arbeit gewonnene Erkenntnis, dass das *cyclo*-Hexoxy-Radikal entgegen der allgemeinen Überlegungen und Analogien zu anderen Alkoxy-Radikalen allem Anschein nach eine weitere Sauerstoff-Abhängigkeit aufweist, zwar nicht gänzlich neu, allerdings ist dieser Reaktionsmechanismus bisweilen nicht experimentell belegt worden.

Um genaue Aussagen über den Reaktionsmechanismus des *cyclo*-Hexoxy-Radikals in Anwesenheit von NO und O<sub>2</sub> machen zu können, sollten die Messergebnisse mit Hilfe von Modellsimulationen bestätigt werden. Von besonderem Interesse ist die Reaktion mit Sauerstoff, da diese, wie bereits erläutert, Unterschiede zu den linearen Alkoxy-Radikalen aufwies und auch in anderen Arbeiten [Welz *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2005] nicht ausreichend untersucht wurde.

Um dieses Phänomen, ebenso wie die bereits in Kapitel 5.2 diskutierten nicht-linearen Messprofile genauer zu untersuchen, wurde versucht, die Reaktionen des *cyclo*-Hexoxy-Radikals in Kapitel 6 mit Hilfe von Modellsimulationen zu lösen.



---

## 6      ***Simulationen zur Kinetik des *cyclo*-Hexoxy-Radikals in komplexen Systemen***

---

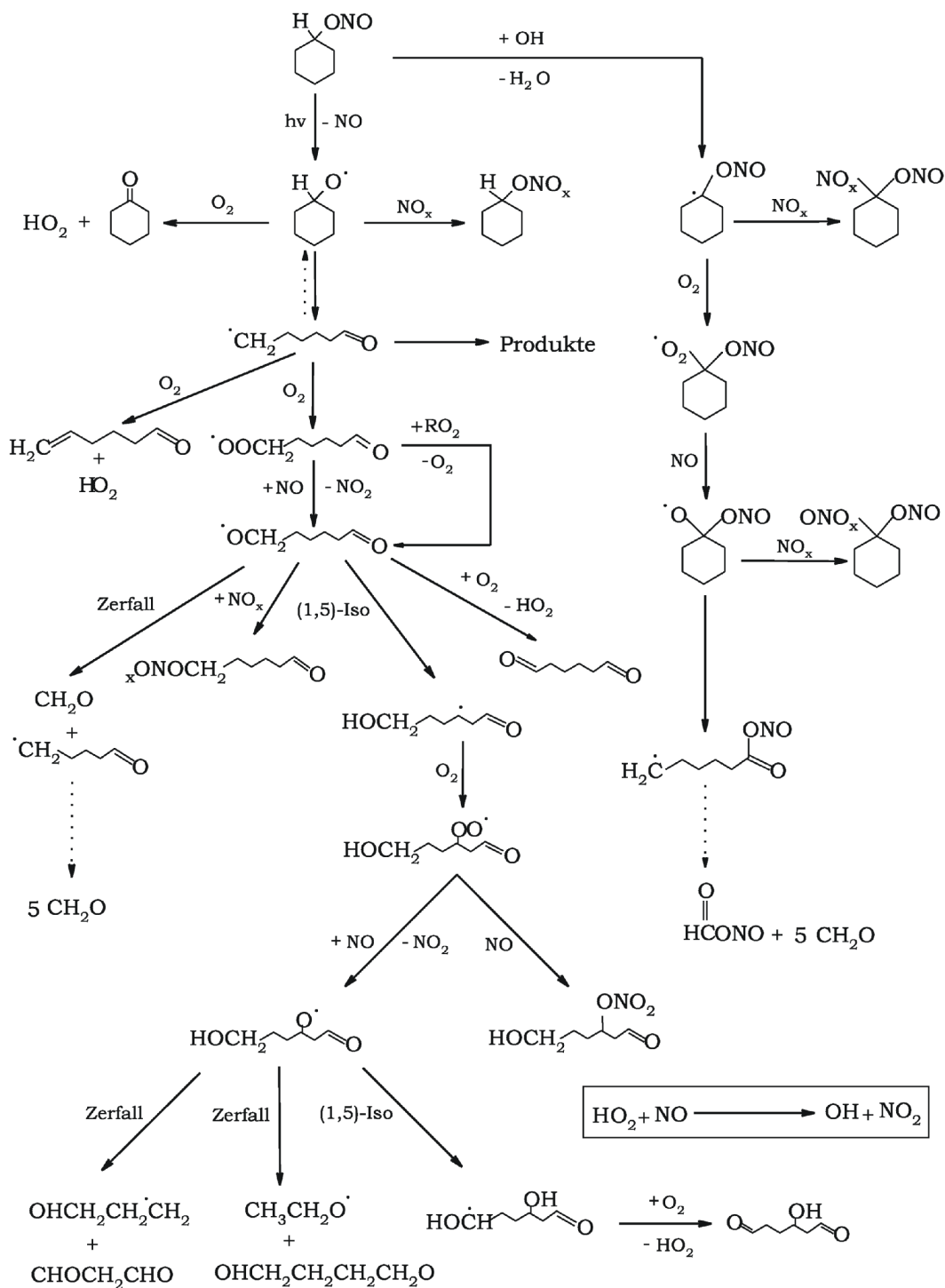
### **6.1    *Übersicht***

Die kinetischen Reaktionen des *cyclo*-Hexoxy-Radikals wurden zusätzlich mit Hilfe eines Modells simuliert, da sich der zugehörige Reaktionsmechanismus als deutlich komplexer zeigt als bei den linearen Alkoxy-Radikalen. Die Simulation von Konzentrations-Zeit-Profilen mit Hilfe des Programms GEPASI® soll im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen den postulierten Reaktionsmechanismus bestätigen.

Den Modellsimulationen mit Hilfe von GEPASI® wurden die eingestellten Messbedingungen und experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zugrunde gelegt. Nach der Erstellung eines kinetischen Modells wurden die unbekannten Geschwindigkeitskonstanten durch Anpassung der Modellergebnisse an die Messungen bestimmt. Die in dieser Arbeit vergleichsweise präsentierten quantenchemischen Rechnungen wurden von Herrn Dr. Holger Somnitz in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt [Sornitz, 2008].

Im Folgenden wird zuerst der gesamte Reaktionsmechanismus des *cyclo*-Hexoxy-Radikals in Anwesenheit von O<sub>2</sub> und NO diskutiert. In den sich anschließenden Kapiteln sollen dann zuerst die gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile des thermischen Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Hilfe von Modellrechnungen simuliert werden. Im Anschluss wird die Reaktion mit Sauerstoff genauer untersucht.

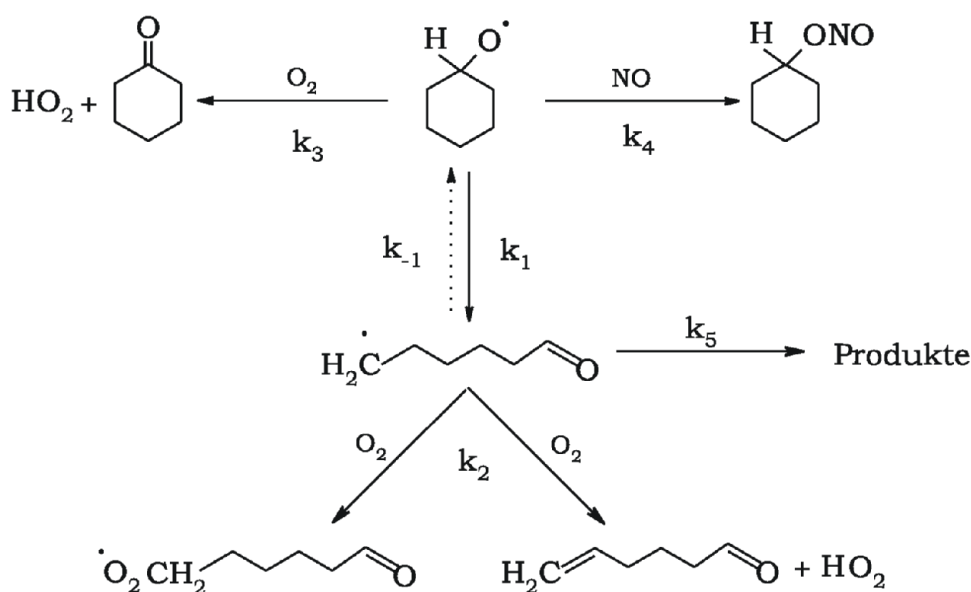
Zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus wurden zum Teil aus der Literatur bekannte Reaktionen des Radikals [Welz et al., 2007; Zhang et al., 2004; Zhang et al., 2005] zu Hilfe genommen. Ebenso wurden Reaktionen aus Analogien zu anderen Alkoxy-Radikalen erhalten [Atkinson, 1997b]. Einführend zeigt Abbildung 6.1.2 den Abbau des *cyclo*-Hexoxy-Radikals über die für Alkoxy-Radikal spezifischen Reaktionen in Anwesenheit von NO<sub>x</sub> und Sauerstoff.



**Abbildung 6.1.1:** Mögliche Reaktionswege beim Abbau des cyclo-Hexoxy-Radikals in der Atmosphäre in Anwesenheit von  $O_2$  und  $NO_x$ .

Durch Photolyse von *cyclo*-Hexylnitrit entsteht das *cyclo*-Hexoxy-Radikal, welches entweder zum 6-Oxo-1-Hexyl-Radikal isomerisieren, mit  $\text{NO}_x$  zu *cyclo*-Hexylnitrit bzw. -nitrat oder mit Sauerstoff unter Bildung von  $\text{HO}_2$  und Cyclohexanon reagieren kann. Das 6-Oxo-1-Hexyl-Radikal kann im weiteren Verlauf mit Sauerstoff zum 6-Oxo-1-Hexylperoxy-Radikal reagieren, welches entweder mit Peroxiden oder mit  $\text{NO}$  reagieren kann. Hierbei entsteht ein 6-Oxo-1-Hexyloxy-Radikal. Dieses Radikal kann erneut die für Alkoxy-Radikale typischen Reaktionswege eingehen (Kapitel 2). Die Reaktionen führen zu stabilen Oxidationsprodukten oder - über einen sequentiellen Kettenabbau - zu Formaldehyd.

Zur Bestimmung der Reaktionen, die die Kinetik des *cyclo*-Hexoxy-Radikals unter Laborbedingungen beeinflussen, ist es nicht notwendig, den kompletten obigen Mechanismus (Abbildung 6.1.1) in der Modellsimulation zu berücksichtigen, da nur einige Reaktionen einen direkten Einfluss auf das Reaktionssystem unter Laborbedingungen haben (Abbildung 6.1.2).



**Abbildung 6.1.2:** Reaktionen, die die Kinetik des *cyclo*-Hexoxy-Radikals in Anwesenheit von  $\text{NO}$  und  $\text{O}_2$  unter Laborbedingungen beeinflussen.

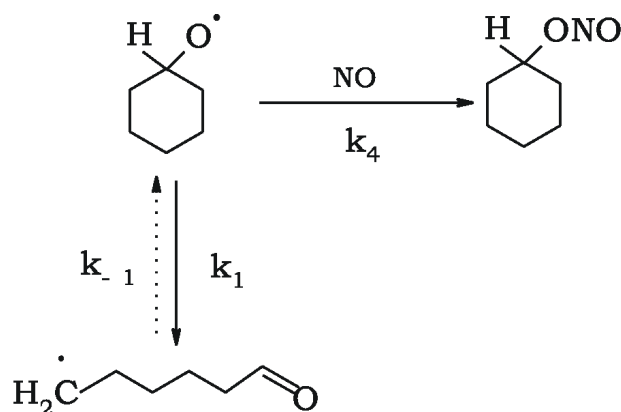
Um diesen Mechanismus genau zu verstehen, wird im folgenden Kapitel zuerst der thermische Zerfall des *cyclo*-Hexoxy-Radikals unter Ausschluss von Sauerstoff untersucht.

## 6.2 Simulation zum thermischen Zerfall des *cyclo*-Hexoxy-Radikals

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Modellsimulation des thermischen Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy-Radikals unter Ausschluss von Sauerstoff. Wie in Kapitel 5.2.3 gezeigt, ergaben sich aus den Messdaten Unterschiede zu den linearen Alkoxy-Radikalen. Aus diesem Grund soll die Kinetik des thermischen Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy-Radikals eingehender untersucht werden.

Zur Bestimmung der Reaktionen, die die Kinetik des thermischen Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy-Radikals unter Laborbedingungen beeinflussen, sind nur die Reaktionen von Interesse, die das Gleichgewicht zwischen dem offenkettigen 6-Oxo-1-Hexyl-Radikal und dem *cyclo*-Hexoxy-Radikal beeinflussen. Hierbei handelt es sich im ersten Schritt um die Isomerisierung des *cyclo*-Hexoxy-Radikals und den erneuten Ringschluss.

Zusätzlich muss auch die Reaktion mit NO berücksichtigt werden, da aufgrund der Photolyse der Alkylnitrite immer auch NO im Reaktionssystem vorhanden ist. Die zur Simulation eingesetzten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 6.2.1 aufgeführt.



**Abbildung 6.2.1:** Zur Simulation des Gleichgewichts zwischen Ringöffnung und Ringschluss des *cyclo*-Hexoxy-Radikals verwendete Reaktionen in Anwesenheit von NO.

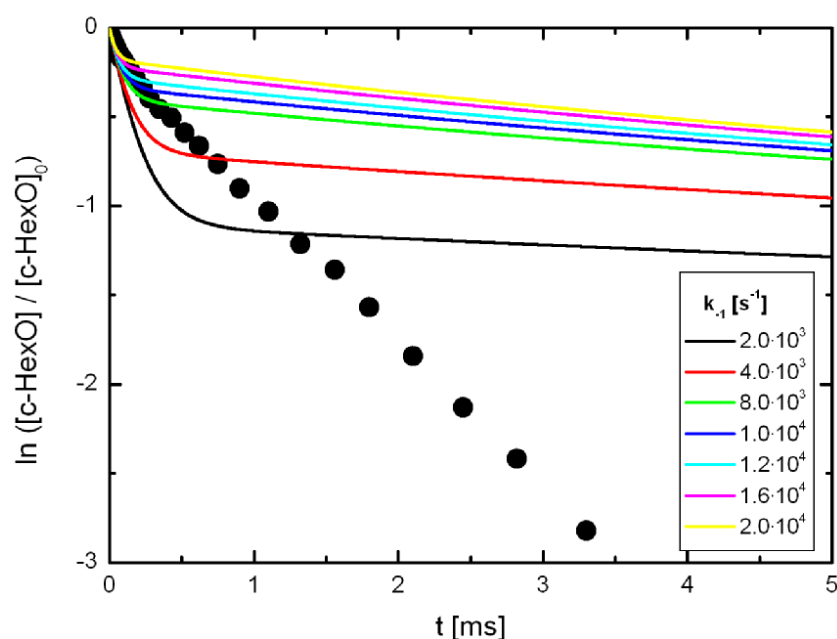
Zu Beginn sollte zuerst die Geschwindigkeitskonstante des Ringschlusses ( $k_1$ ) mit Hilfe der Modellsimulationen bestimmt werden. Die Geschwindigkeitskonstante der Ringöffnung ( $k_1$ ) ergibt sich direkt aus dem Achsenabschnitt der Auftragung der Sauerstoffreaktion bei Sauerstoffkonzentrationen  $> 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (Vergleich Kapitel

5.4.3, Abbildung 5.4.3.1). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Radikals mit NO konnten direkt aus den Experimenten ermittelt werden (Kapitel 5.3.3).

**Tabelle 6.2.1:** Geschwindigkeitskonstanten zur Simulation der Konzentrations-Zeit-Profile des thermischen Zerfalls des cyclo-Hexoxy-Radikals,  $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,

$k$	270 K	280 K	290 K	300 K
$k_1 [\text{s}^{-1}]$	$3.8 \cdot 10^3$	$6.3 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^4$
$k_4 [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$	$4.02 \cdot 10^{-11}$	$4.17 \cdot 10^{-11}$	$4.22 \cdot 10^{-11}$	$4.28 \cdot 10^{-11}$
$k_{-1} [\text{s}^{-1}]$	variabel			

Die Geschwindigkeit des Ringschlusses wurde über einen Bereich von  $2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} < k_{-1} < 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  variiert,  $k_1$  und  $k_4$  wurden konstant auf die in Tabelle 6.2.1 angegebenen Werte eingestellt.

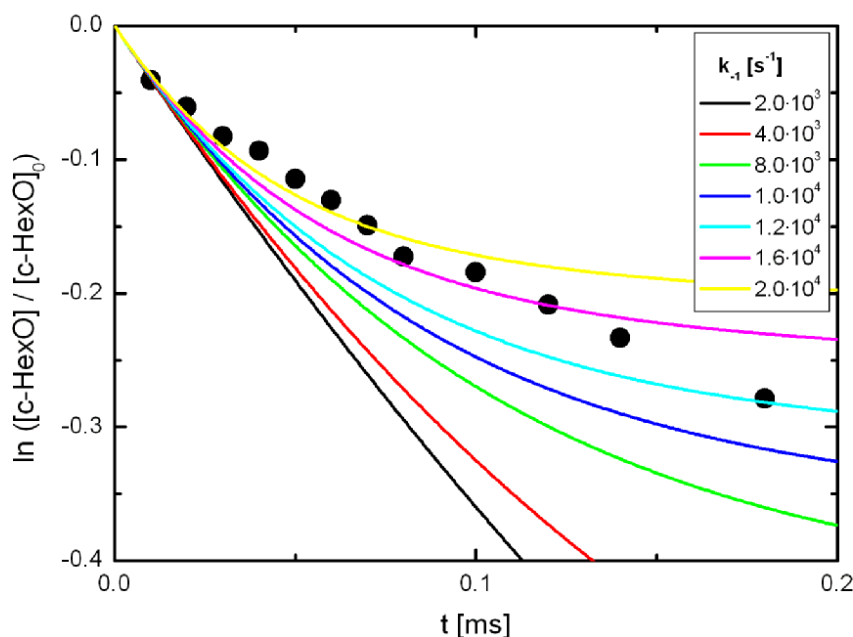


**Abbildung 6.2.2:** Modellierter logarithmierter Zeitprofile des cyclo-Hexoxy-Radikals für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{-1}$  im Vergleich zu den Messdaten,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $T = 270 \text{ K}$ ,  $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[NO] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Die modellierten Profile zeigen unabhängig von der Wahl der Geschwindigkeit des Ringschlusses aber keine Übereinstimmung

zu den Messdaten (Abbildung 6.2.3). Je größer  $k_{-1}$  gewählt wird, desto schneller stellt sich das Gleichgewicht zwischen dem *cyclo*-Hexoxy- und dem 6-Oxo-1-Hexyl-Radikal ein. Insbesondere ist erkennbar, dass die Simulation eine Gleichgewichtseinstellung erzeugt, während dies in den Messprofilen nicht erfolgt.

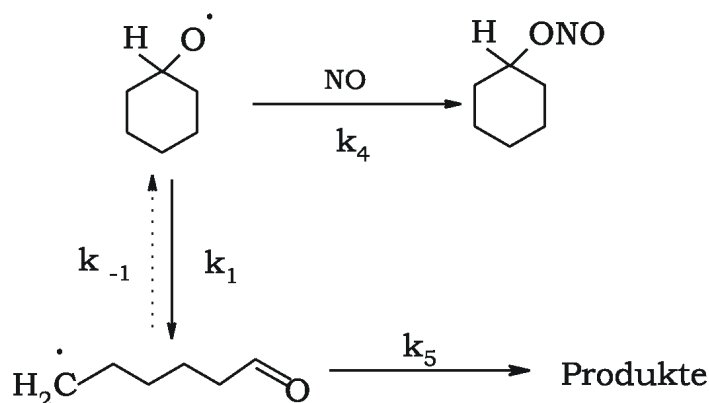
Tatsächlich scheint die Rückreaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals zum *cyclo*-Hexoxy-Radikal sehr schnell zu verlaufen, was daran zu erkennen ist, dass die Steigung der modellierten Profile bei kleinen Geschwindigkeitskonstanten des Ringschlusses und kurzen Zeiten ( $t > 0.25$  ms) sehr viel steiler ist, als die Steigung der logarithmierten Messdaten. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 6.2.3 ein Ausschnitt aus der vorigen Abbildung mit einer kleineren Zeitskala gezeigt.



**Abbildung 6.2.3:** Ausschnitt aus Abbildung 6.3.3: Modellerte logarithmierte Zeitprofile des *cyclo*-Hexoxy-Radikals für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{-1}$  im Vergleich zu den Messdaten: Zeitskala bis 0.2 ms,  $p = 53$  mbar,  $T = 270$  K,  $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[NO] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

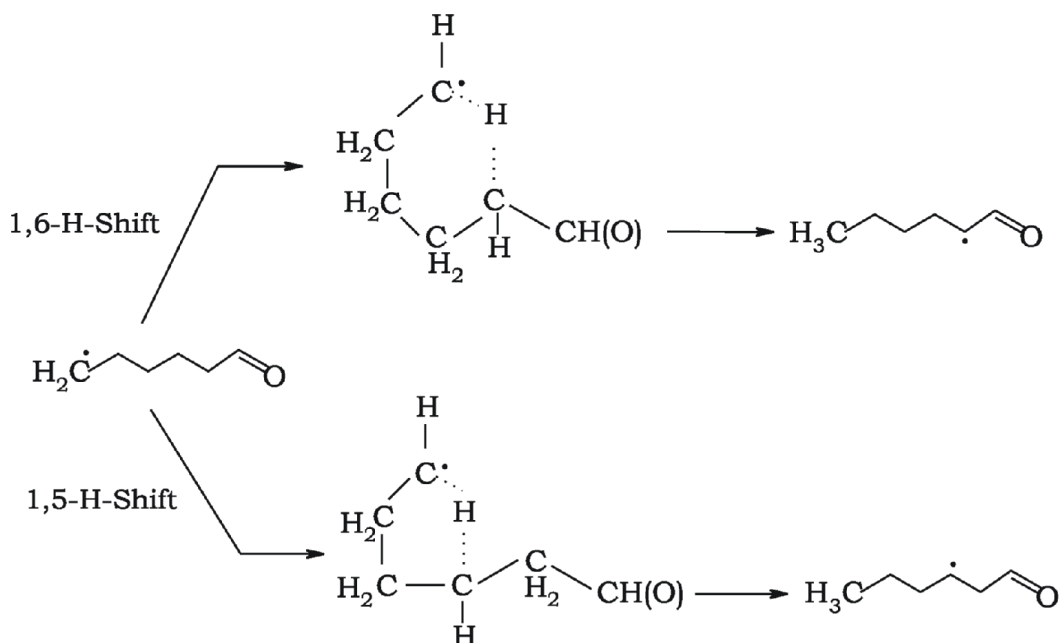
Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Rückreaktion zum cyclischen Produkt schneller verläuft als die Bindungsspaltung. Zusätzlich muss aber das System von weiteren Prozessen beeinflusst werden, die dafür sorgen, dass dem gebildeten 6-Oxo-1-

Hexyl-Radikal neben der Rückreaktion weitere Reaktionskanäle offen stehen, die das Radikal aus dem Gleichgewicht entfernen. Somit ergibt sich für die logarithmierten Messprofile ein linearer Kurvenverlauf im Vergleich zu den simulierten Konzentrations-Zeit-Profilen.



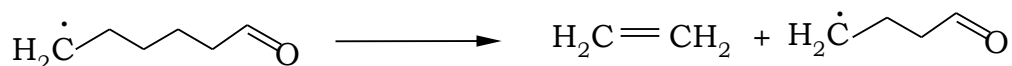
**Abbildung 6.2.4:** Mechanismus zur Anpassung der Reaktionen des cyclo-Hexoxy-Radikals zur Ermittlung von  $k_1$  und  $k_5$  in Anwesenheit von  $\text{NO}$ .

Die Prozesse, die zum Verlust des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals führen können der 1,5-H-Shift und der 1,6-H-Shift sein.



**Abbildung 6.2.5:** Verlustprozesse des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals, die das Radikal aus dem Gleichgewicht zwischen Ringöffnung und Ring-schluss entfernen.

Beim 1,6-H-Shift entsteht das 2-yl-1-Hexanon-Radikal, der 1,5-H-Shift bildet ein 3-yl-1-Hexanon-Radikal. Dessen Übergangszustand ist allerdings ungünstig, da ein gespannter 5-Ring entsteht. Zusätzlich kann das 6-Oxo-1-Hexyl-Radikal thermisch zerfallen, wobei sich Ethen und ein 4-Oxo-1-Butyl-Radikal bilden.



Diese Reaktionen entfernen das 6-Oxo-1-Hexyl-Radikal aus dem Gleichgewicht zwischen Ringöffnung und Ringschluss und stellen somit eine Senke für das Radikal dar, die die Einstellung eines Gleichgewichtes verhindert. Unter Berücksichtigung dieser Reaktionen sollte eine gute Anpassung zwischen den Messdaten und den simulierten Konzentrations-Zeit-Profilen erhalten werden. Da es nicht möglich ist, die Reaktionen voneinander zu trennen, werden sie in der Gesamt-Geschwindigkeitskonstanten  $k_5$  zusammengefasst.

Um die Geschwindigkeitskonstanten aus den Modellsimulationen zu ermitteln, wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_5$  in Abhängigkeit voneinander variiert.

Die Geschwindigkeitskonstante der Ringöffnung, ebenso wie die der Reaktion des Radikals mit NO, wurden erneut auf die experimentell ermittelten Werte eingestellt. Die beste Anpassung lieferten die in der folgenden Tabelle zusammengefassten Werte.

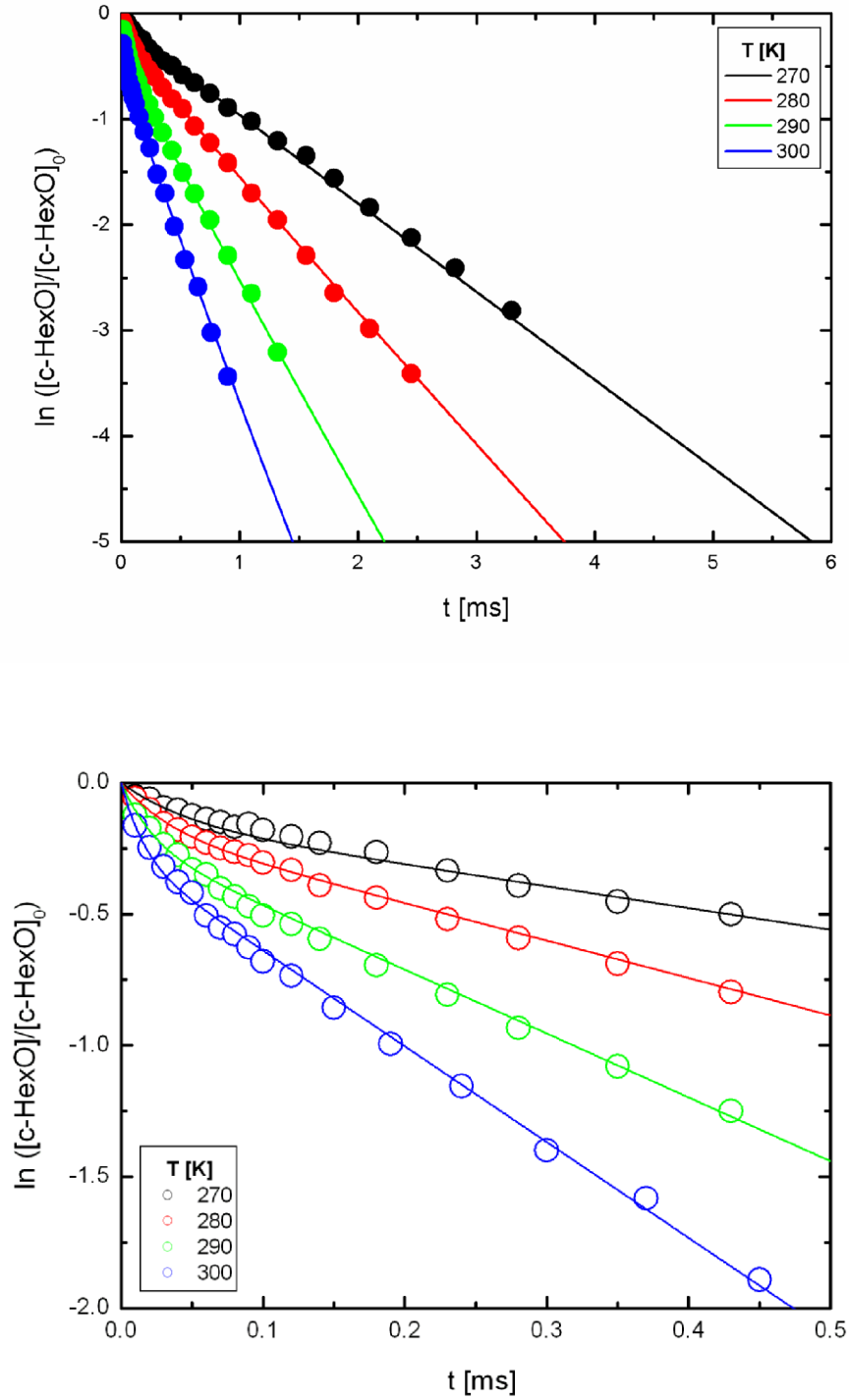
**Tabelle 6.2.2:** Geschwindigkeitskonstanten, die den thermischen Zerfall des cyclo-Hexoxy-Radikals in Anwesenheit von NO beeinflussen,  $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,

$k$	270 K	280 K	290 K	300 K
$k_1 [\text{s}^{-1}]$	$(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^3$ $(6.3 \pm 0.2) \cdot 10^3$ $(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^4$ $(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^4$			
$k_1 [\text{s}^{-1}]$	$1.4 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^4$	$4.3 \cdot 10^4$
$k_4 [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$	$4.02 \cdot 10^{-11}$	$4.17 \cdot 10^{-11}$	$4.22 \cdot 10^{-11}$	$4.28 \cdot 10^{-11}$
$k_5 [\text{s}^{-1}]$	$4.0 \cdot 10^3$	$6.6 \cdot 10^3$	$9.2 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^4$

In Abbildung 6.2.6 sind die modellierten Konzentrations-Zeit-Profile im Vergleich zu den Messdaten für Temperaturen zwischen 270 und 300 K und einen Druck von 53 mbar gezeigt.



## 6.2 Simulation zum thermischen Zerfall des cyclo-Hexoxy-Radikals



**Abbildung 6.2.6:** Simulierte Konzentrations-Zeit-Profile für verschiedene Temperaturen im Vergleich zu den Messdaten, der unterer Teil der Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus dem oberen Teil für ein kleineres Zeitfenster,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Unter Berücksichtigung der angegebenen Fehler für die Geschwindigkeitskonstante  $k_1^{\text{st}}$  und der daraus resultierenden Änderung der Konstanten  $k_5$  ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Messdaten und den simulierten Profilen. Bei kurzen Zeiten geben die simulierten Konzentrations-Zeit-Profile sehr sensitiv die Krümmung wieder (Abbildung 6.2.6 unten). Das heißt, dass sich der Mechanismus des thermischen Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Hilfe der Modellsimulation bestätigen lässt.

Die experimentellen Werte, die für die Ringöffnung des *cyclo*-Hexoxy-Radikals erhalten wurden, konnten mit quantenchemischen Rechnungen verglichen werden [Somnitz, 2008]. Dieser Vergleich ergab eine sehr gute Übereinstimmung; die Werte sind in Tabelle 6.2.3 aufgeführt.

**Tabelle 6.2.3:** Vergleich der aus den Modellsimulationen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Ringöffnung des *cyclo*-Hexoxy-Radikals im Vergleich zu den quantenchemisch berechneten Werten [Somnitz, 2008], [*c*-HexO]  $\sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ .

$k \text{ [s}^{-1}\text{]}$	270 K	280 K	290 K	300 K
$k_{1, \text{exp.}}$	$(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^3$	$(6.3 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^4$
$k_{1 \text{ RRKM}}$	$3.1 \cdot 10^3$	$6.3 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^4$

Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für den Ringschlusses ergab ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen den aus den Modellsimulationen erhaltenen Werten und den Werten von Somnitz [2008].

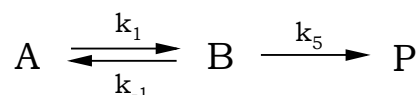
Sowohl die Isomerisierung (Abbildung 6.2.5: 1,5-H-Shift und 1,6-H-Shift) als auch der thermische Zerfall des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals haben sehr hohe Energiebarrieren ( $< 55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Aufgrund dieser Energiebarrieren resultieren sehr geringe Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Reaktionen [Somnitz, 2008], die es erlauben, als Summe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nur einen oberen Grenzwert anzugeben ( $k_5 < 4 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $T = 300 \text{ K}$ ) [Somnitz, 2008].

Dieser Grenzwert allein reicht nicht aus, um den Verlustprozess des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals zu erklären (Vergleich der Werte für  $k_5$  aus Tabelle 6.2.2). Somit müssen zusätzlich andere Prozesse eine Rolle spielen. Diese Möglichkeit wurde bereits von Welz *et al.* [2007] beschrieben. Sie geben einen druck- und temperaturunab-

hängigen Grenzwert für  $k_5$  von  $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  an. Dieser Wert unterscheidet sich von den für die Simulation des Reaktionssystems im Rahmen dieser Arbeit genutzten Werte, da die Messungen von Welz *et al.* im Hochdruckbereich zwischen 5 und 55 bar durchgeführt wurden [Welz *et al.*, 2007].

Um die aus der Modellsimulation erhaltenen Werte zu überprüfen, wurde die Geschwindigkeitskonstante  $k_5$  als Summe aller Verlust-Prozesse zusätzlich aus der Simulation berechnet. In diesem Fall wird die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit NO außer acht gelassen, da der Einfluss auf die Reaktion bei den vorherrschenden kleinen NO-Konzentrationen sehr gering ist.

Der kinetischen Behandlung des in Abbildung 6.2.4 gezeigten Reaktionssystems liegt die Quasistationarität bei Folgereaktionen zugrunde.



Im Fall der Quasistationarität ist die Konzentration des Zwischenproduktes B nach der Induktionsphase (siehe Abbildung 6.2.7) über den Verlauf der gesamten Reaktion klein und nahezu konstant.

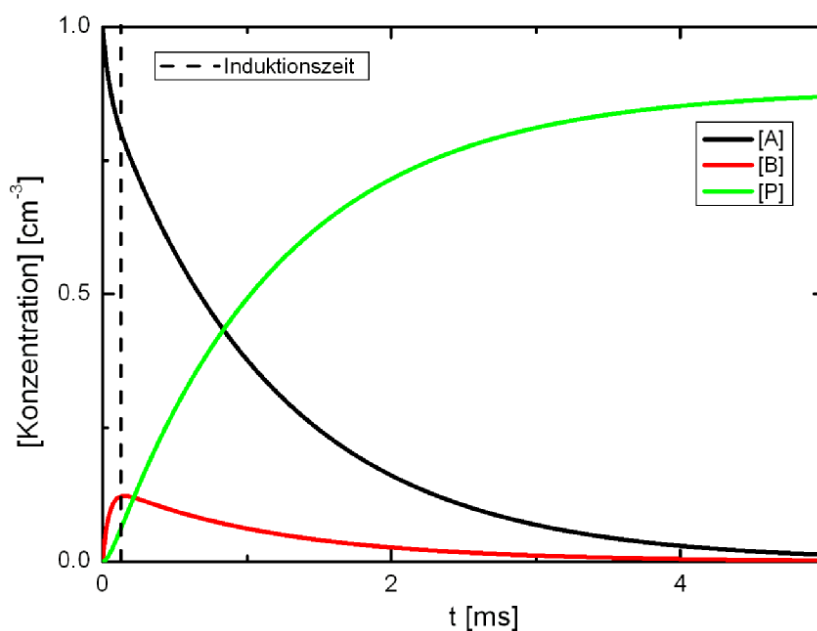
Die Anfangsbedingungen zum Zeitpunkt  $t = 0$  lauten:  $[A] = [A]_0$  und  $[B] = [P] = 0$ . Die zugehörigen Zeitgesetze für den Abbau bzw. die Bildung der Reaktanden ergeben sich zu:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [A] - k_{-1} \cdot [B] \quad (6.1.1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A] - (k_{-1} + k_5) \cdot [B] \quad (6.1.2)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_5 \cdot [B] \quad (6.1.3)$$

Der zeitliche Verlauf für den Prozess  $A \leftrightarrow B \rightarrow C$  zeigt, dass sehr schnell [B] aufgebaut wird. Da die Summe von Hin- und Rückreaktion größer ist als die Abreaktion von [B] (Quasistationaritätsbedingung:  $k_1 + k_5 \geq k_{-1}$ ), wird dieses auch sehr schnell wieder abgebaut. Die graphische Darstellung der Konzentrationsverläufe der Reaktanden ist exemplarisch in Abbildung 6.2.7 gezeigt.



**Abbildung 6.2.7:** Modellierte Konzentrations-Zeit-Verläufe für eine Reaktion mit quasistationärem Zustand für den Prozess  $A \leftrightarrow B \rightarrow C$ .

Aus den angegebenen Geschwindigkeitskonstanten folgt, dass die zeitliche Änderung von [B] annähernd Null ist.

$$[B] \ll [A] \text{ und } \frac{d[B]}{dt} \ll \frac{d[A]}{dt} \rightarrow \frac{d[B]}{dt} \cong 0$$

Für das Zeitgesetz von [B] ergibt sich aus den oben genannten Bedingungen für den quasistationären Zustand der Konzentration des Zwischenproduktes B:

$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_5} \cdot [A] \quad (6.1.4)$$

Setzt man nun die Quasistationarität in die Differentialgleichung ein, erhält man folgende Lösung für die zeitliche Änderung der Konzentration von [A]:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_1 \cdot [A] - k_{-1} \cdot [B] \cong k_1 \cdot [A] - \frac{k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + k_5} \cdot [A] = k_1 \cdot [A] \cdot \left(1 - \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_5}\right) \\ -\frac{d[A]}{dt} &= \frac{k_1 \cdot k_5}{k_{-1} + k_5} \cdot [A] \end{aligned} \quad (6.1.5)$$

Nach Integration der Gleichung ergibt sich für die Konzentration von des Eduktes [A]:

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp\left(-\frac{k_1 \cdot k_5}{k_{-1} + k_5} \cdot t\right) \quad (6.1.6)$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\frac{k_1 \cdot k_5}{k_{-1} + k_5} \cdot t \quad (6.1.7)$$

Der Geschwindigkeitsausdruck in Gleichung 6.1.7 entspricht der in den Messungen ermittelten effektiven Geschwindigkeitskonstante  $k^{1st}$ .

$$k^{1st} = -\frac{k_1 \cdot k_5}{k_{-1} + k_5} \quad (6.1.8)$$

Durch Umstellen von Gleichung 6.1.8 ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante des Verlustes des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals  $k_5$  folgende Gleichung:

$$k_5 = -\frac{k_{-1} \cdot k^{1st}}{k_1 - k^{1st}} \quad (6.1.9)$$

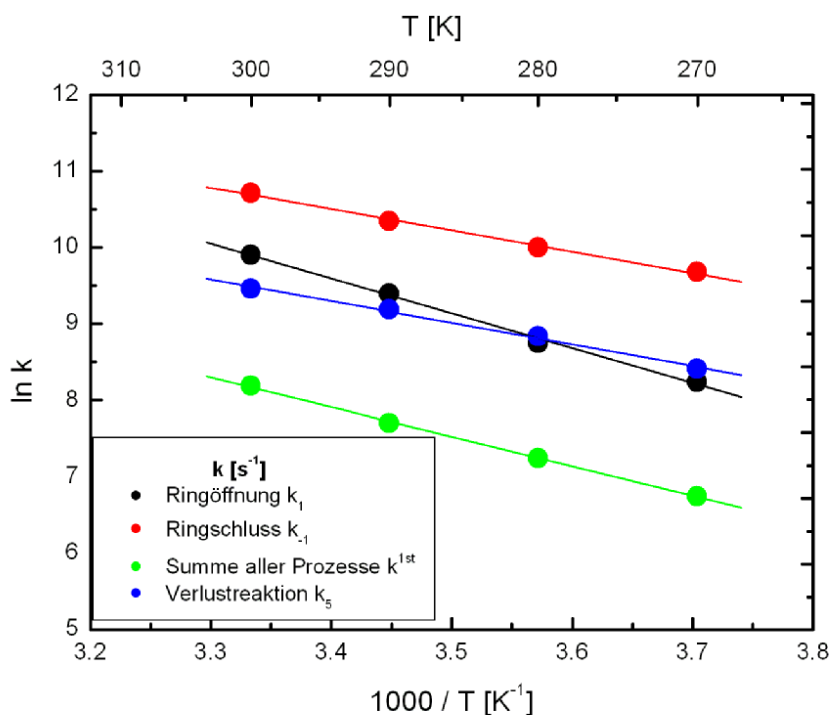
Somit lässt sich aus Gleichung 6.1.9 die Geschwindigkeitskonstante  $k_5$  für die Verlustreaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals aus der Steigung der logarithmierten Messprofile bestimmen.

Im Vergleich zu den aus der Modellsimulation erhaltenen Daten für  $k_5$  ergibt sich eine gute Übereinstimmung zu den berechneten Daten. In der folgenden Tabelle sind alle Daten, die sich aus den Messungen und Modellsimulation ergaben, zusammengefasst.

**Tabelle 6.2.4:** Geschwindigkeitskonstanten, die den thermischen Zerfall des cyclo-Hexoxy-Radikals in Anwesenheit von NO beeinflussen,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ .

$k \text{ [s}^{-1}\text{]}$	270 K	280 K	290 K	300 K
$k_1$	$(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^3$	$(6.3 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^4$
$k_{-1}$	$1.4 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^4$	$4.3 \cdot 10^4$
$k^{1st}$	$(8.5 \pm 0.5) \cdot 10^2$	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(2.2 \pm 0.3) \cdot 10^3$	$(3.6 \pm 0.5) \cdot 10^3$
$k_{5 \text{ sim.}}$	$4.0 \cdot 10^3$	$6.9 \cdot 10^3$	$9.8 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^4$
$k_{5 \text{ ber.}}$	$(4.0 \pm 0.4) \cdot 10^3$	$(6.2 \pm 0.5) \cdot 10^3$	$(9.4 \pm 0.6) \cdot 10^3$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^4$

Die Aktivierungsenergien aller bis zu diesem berücksichtigten Reaktionen können aus der Arrhenius-Auftragung entnommen werden.



**Abbildung 6.2.8:** Arrhenius-Auftragung zur Ermittlung der Aktivierungsenergien aller Prozesse, die Einfluss auf den thermischen Zerfall des cyclo-Hexoxy-Radikals haben,  $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ .

In Tabelle 6.2.5 sind die Arrhenius-Parameter aus der obigen Auftragung zusammengefasst.

**Tabelle 6.2.5:** Arrhenius-Parameter aller den thermischen Zerfalls beeinflussenden Prozesse des cyclo-Hexoxy-Radikals,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

	$A [\text{s}^{-1}]$	$E_A [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
Ringöffnung $k_1$	$7.8 \cdot 10^{-10}$	$37.8 \pm 1.7$
Ringschluss $k_{-1}$	$4.7 \cdot 10^8$	$23.2 \pm 1.0$
Summe aller Prozesse $k^{1\text{st}}$	$1.4 \cdot 10^9$	$32.2 \pm 0.6$
Verlustreaktion $k_5$	$5.1 \cdot 10^5$	$23.4 \pm 1.2$

Man erkennt deutlich, dass die Aktivierungsenergie der Ringöffnung größer ist, als die des Ringschlusses.

Diese Tatsache steht in Einklang mit den Rechnungen Welz *et al.* [2007]. Sie erhalten für die Arrhenius-Ausdrücke zwischen Ringöffnung und Ringschluss folgende Arrhenius-Ausdrücke aus den quantenchemischen Berechnungen (G3MP2G3).

$$k_1 = 4.21 \cdot 10^{13} \cdot \exp \left[ - \frac{51.8 \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \quad \text{s}^{-1}$$

$$k_{-1} = 1.95 \cdot 10^8 \cdot \exp \left[ - \frac{25.1 \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \quad \text{s}^{-1}$$

Sie ermittelten eine Barriere für die Ringöffnung zu  $48.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , der Wert für den Ringschluss liegt bei  $32.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Diese Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung zu den von Somnitz errechneten Energiebarrieren ( $E_0$  (Ringöffnung) =  $48.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $E_0$  (Ringschluss) =  $35.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [Sornitz, 2007].

Zusätzlich ist an dieser Stelle noch das Gleichgewicht zwischen dem axialen und dem equatorialen Konformer des *cyclo*-Hexoxy-Radikals zu diskutieren. Zhang *et al.* [2004] und Welz *et al.* [2007] berichten von zwei nebeneinander vorliegenden stabilen Konformeren. Zhang *et al.* gehen hierbei davon aus, dass es sich bei dem beobachteten Radikal im Fluoreszenzanregungsspektrum um das axiale Konformer handelt [Zhang *et al.*, 2004; Zhang *et al.* 2005], Welz *et al.* [2007] geben die Existenz des equatorialen Konformers an.

Der Energieinhalt beider Konformere unterscheidet sich mit  $1.16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  nur geringfügig voneinander [Sornitz, 2008]. Die Energiebarriere ist mit einem Wert von  $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  hoch [Welz *et al.*, 2007], dass eine schnelle Umwandlung des equatorialen in das axiale Konformer unwahrscheinlich ist. Eine Umwandlung wird erst bei sehr hohen Temperaturen wahrscheinlicher. Da allerdings in dieser Arbeit nur über einen kleinen Temperaturbereich gemessen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass nur das equatoriale Konformer des *cyclo*-Hexoxy-Radikal vorliegt. Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, dass die quantenchemisch berechneten Geschwindigkeitskonstanten von Somnitz für das equatoriale Konformer sehr gut zu den experimentell ermittelten Werten passen [Sornitz, 2008]. Aus diesem Grund konnte die Existenz des axialen *cyclo*-Hexoxy-Radikal vernachlässigt werden.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass der Zerfall des *cyclo*-Hexoxy-Radikals maßgeblich von der Reaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals unter Ringschluss beeinflusst wird. Hierbei ist die Geschwindigkeitskonstante des Ringschlusses schneller als der thermische Zerfall.

Im Gegensatz hierzu wurde von Welz *et al.* [2007] sowohl durch quantenchemische Rechnungen als auch durch Modellsimulationen ein anderes Verhältnis von Ringöffnung zu Ringschluss ermittelt. Welz *et al.* ermittelten mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen (G3MP2B2) eine höhere Geschwindigkeitskonstante für die Ringöffnung als für den Ringschluss. Bei 298 K geben sie für die Ringöffnung einen Wert von  $k_1 = 3.6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  an, der Wert für  $k_1$  liegt bei  $7.8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  [Welz *et al.*, 2007].

Zusätzlich wirkt sich die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_5$  auf das Gleichgewicht zwischen Ringöffnung und Ringschluss aus. Da die Messmethode keine Bestimmung dieser Konstanten zulässt, wurde durch quantenchemische Berechnungen gezeigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals, des 1,5-H-Shifts und des 1,6-H-Shifts so gering sind, dass sie nur einen kleinen Beitrag leisten. Die zur Simulation verwendete Geschwindigkeitskonstante  $k_5$  wurde aus diesem Grund berechnet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Übereinstimmung der mittels Simulation ermittelten Werte für die Konstanten  $k_1$ ,  $k_{-1}$  und  $k_5$  im Vergleich zu den experimentell Daten es zulässt, die Messdaten mit Hilfe von Modellsimulationen zu bestätigen.

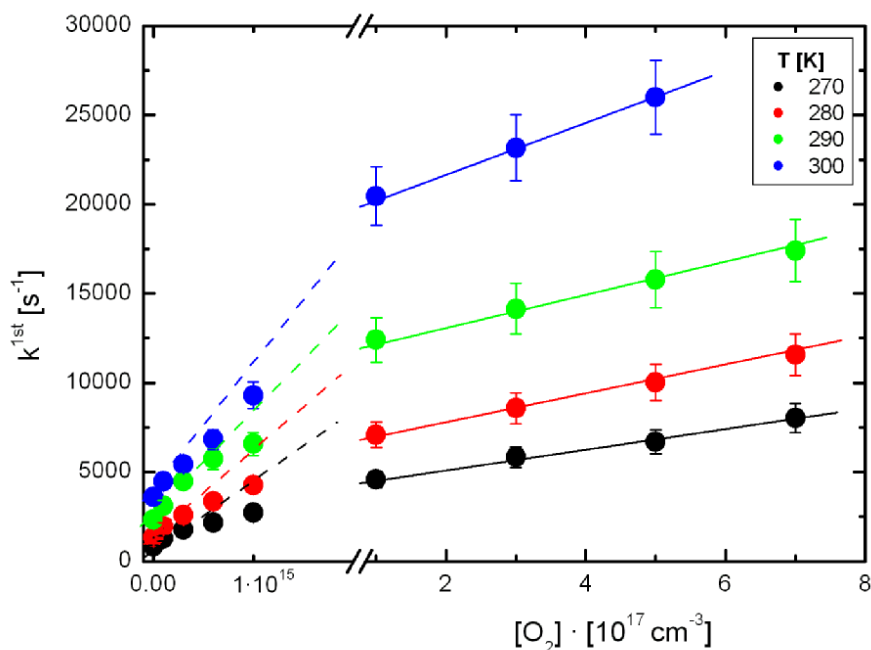
### **6.3 Simulation zur Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff**

Zur genaueren Untersuchung der Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff wurden diese Messdaten ebenfalls mit Hilfe von Modellsimulationen untersucht. Hierbei sollte insbesondere geklärt werden, wodurch die unterschiedlichen Sauerstoff-Abhängigkeiten bei der Reaktion zustande kommen und ob es möglich ist, diese Reaktionen mit Hilfe des Modells zu bestätigen.

Wie bereits in Kapitel 5.4.3 eingehend diskutiert, ergibt sich bei der Messung der Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff eine Abhängigkeit, die nicht mit anderen Alkoxy-Radikalen ver-



gleichbar ist. Abbildung 6.3.1 zeigt die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k^{1st}$  gegen die Sauerstoff-Konzentration für den kompletten Sauerstoff-Konzentrationsbereich mit unterbrochenen Achsen.



**Abbildung 6.3.1:** Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff,  $[O_2] = 0 - 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und  $1 - 7 \cdot 10^{17}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

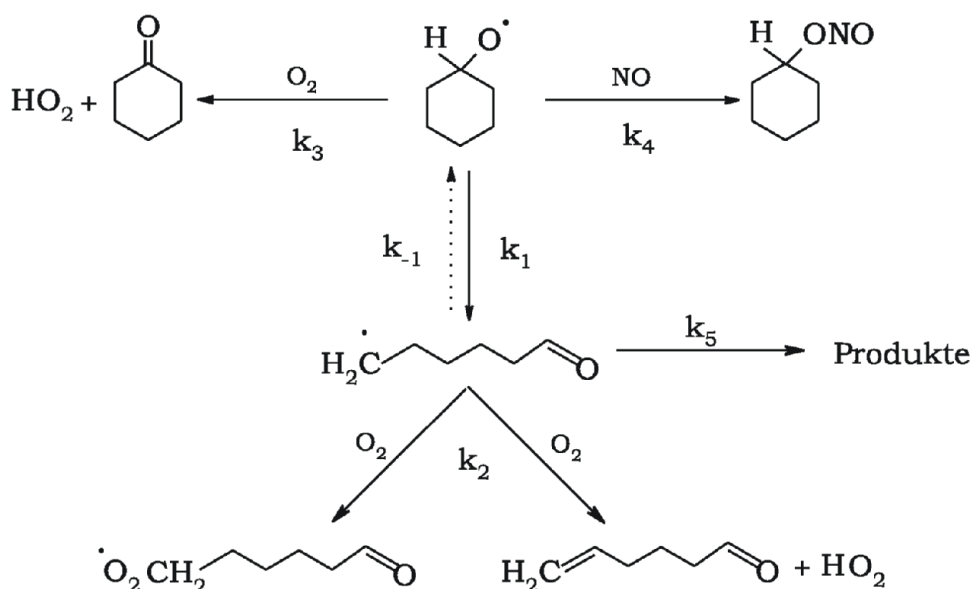
Die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k^{1st}$  gegen die  $O_2$ -Konzentration liefert zwei verschiedene Geraden, die abhängig von der eingesetzten Sauerstoff-Konzentration sind.

Bei sehr kleinen Konzentrationen ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung, die größer ist, als die resultierende Steigung der linearen Regression der Daten oberhalb einer Konzentration von  $O_2 > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Es konnten somit zwei unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung ( $k^{2nd}$ ) aus der Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff ermittelt werden.

Der Konzentrationsbereich oberhalb von  $O_2 > 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  repräsentiert die Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals zu Cyclohexanon und  $HO_2$ . In diesem Bereich ist die Reaktion vergleichbar mit den bereits vorgestellten linearen Alkoxy-Radikalen 2-Butoxy und *tert*-

Butoxy. Der Achsenabschnitt der Geraden spiegelt die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls des cyclo-Hexoxy-Radikals ( $k_1$ ) wieder.

Bei kleineren Konzentrationen erhält man ebenfalls einen linearen Verlauf. Hier findet zwar auch eine Reaktion statt. Es kann sich aber aufgrund der geringen Sauerstoff-Konzentrationen nicht um die Reaktion zu Cyclohexanon und  $\text{HO}_2$  handeln. Da aber aus den Messergebnissen auch bei geringen Sauerstoff-Konzentrationen eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der Sauerstoff-Konzentration zu verzeichnen ist, muss das gebildete 6-Oxo-1-Hexyl-Radikal mit Sauerstoff reagieren.



**Abbildung 6.3.2:** Zur Modellierung der Kinetik des cyclo-Hexoxy-Radikals verwendete Reaktionen in Anwesenheit von NO und  $\text{O}_2$ .

Diese Reaktion ist somit dominierend bei kleinen Konzentrationen. In diesem Fall entstehen aus dem 6-Oxo-1-Hexyl-Radikal Oxidationsprodukte, die das Radikal aus dem Gleichgewicht entfernen und somit neben der Verlustreaktion  $k_5$  eine weitere Senke darstellen.

Wenn die Sauerstoff-Konzentration erhöht wird, sind beide Reaktionen in Konkurrenz zueinander („Übergangsbereich“). Zum einen bilden sich in gewissem Maße Cyclohexanon und  $\text{HO}_2$ , zum anderen läuft immer noch die Reaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals mit Sauerstoff ab. Sobald die Konzentration des Sauerstoffs so hoch

ist, dass die Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff in Konkurrenz zur Ringöffnung des Radikals tritt, überwiegt schließlich die Bildung des Cyclohexanons und HO<sub>2</sub>. Allerdings kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Steigung der Geraden bei kleinen Sauerstoff-Konzentrationen der Geschwindigkeitskonstanten allein der Reaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals mit O<sub>2</sub> entspricht.

Betrachtet man erneut den Mechanismus (Abbildung 6.3.2), wird klar, dass bei der Reaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals mit Sauerstoff immer noch die Konkurrenz zum Ringschluss des *cyclo*-Hexoxy-Radikals ( $k_{-1}$ ) ebenso wie die Verlustreaktionen ( $k_5$ ) betrachtet werden müssen. Die aus den Messungen ermittelte Konstante  $k_2$  der Reaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals mit Sauerstoff kann also nur als Summe aus all diesen Prozessen angesehen werden. Aus diesem Grund sollte der Wert der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  größer sein, als der Wert, den die Steigung der aus den Messwerten ermittelten Geraden liefert.

Zusätzlich gilt zu berücksichtigen, dass diese Steigungen aus wenigen Messpunkten gewonnen wurden, da die Genauigkeit der experimentellen Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten bei sehr kleinen Sauerstoffkonzentrationen aufgrund der ohnehin bereits in der Reaktionszelle vorhandenen Restsauerstoffes nachlässt. Eine kleine Änderung der Absolutwerte (im Rahmen der Fehler der einzelnen Messwerte) bedeutet hier eine deutliche Änderung der Steigung.

Um also Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der Reaktion ziehen zu können, musste der Mechanismus der kinetischen Reaktionen des *cyclo*-Hexoxy-Radikals in Anwesenheit von O<sub>2</sub> ebenfalls mit Hilfe von Modellsimulationen angepasst werden.

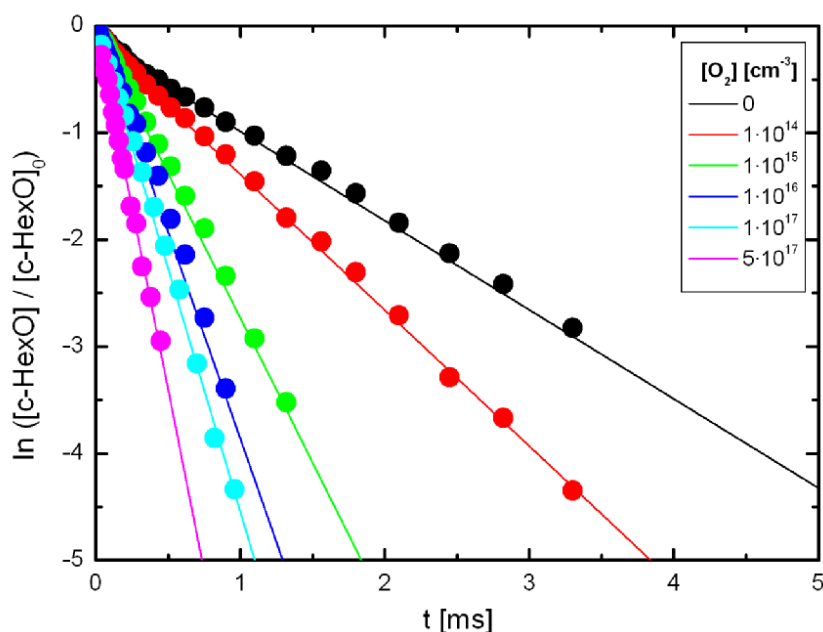
Die Geschwindigkeitskonstanten für die Ringöffnung, sowie jene für die Reaktionen des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit NO und Sauerstoff ( $O_2 > 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) konnten aus den Experimenten entnommen werden. Die Geschwindigkeitskonstanten des Ringschlusses und des zusätzlichen Verlustes des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals wurden bereits in Kapitel 6.2 aus den Modellsimulationen ermittelt.

In Tabelle 6.3.1 sind alle zur Simulation benötigten Geschwindigkeitskonstanten für 270 K aufgeführt.

**Tabelle 6.3.1:** Geschwindigkeitskonstanten zur Modellierung der Reaktionen des cyclo-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff für  $T = 270$  K.

Reaktion	Geschwindigkeitskonstante
Ringöffnung	$k_1 = 3.8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$
Ringschluss	$k_{-1} = 1.6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
Reaktion mit $\text{O}_2 < 1 \cdot 10^{14}$	$k_2 = \text{variabel}$
Reaktion mit $\text{O}_2 > 1 \cdot 10^{17}$	$k_3 = 5.6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Reaktion mit NO	$k_4 = 4.0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Verlustreaktion	$k_5 = 4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$

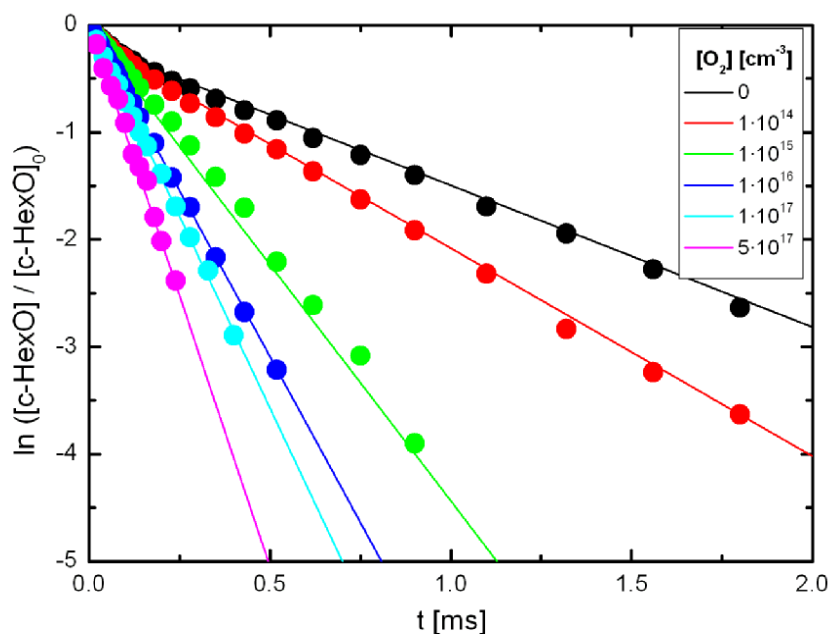
Die Sauerstoff-Konzentrationen zur Simulation der Konzentrations-Zeit-Profile wurden dem Experiment entsprechend zwischen  $0 - 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  eingestellt. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  wurde über einen Bereich von  $1.0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bis  $1.0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  variiert. Alle anderen Konstanten wurden fest auf den in der Tabelle angegebenen Wert eingestellt. Abbildung 6.3.3 zeigt den Vergleich der Messdaten zu den simulierten Profilen für 270 K.

**Abbildung 6.3.3:** Logarithmierte Fluoreszenzabklingkurven für die Reaktion des cyclo-Hexoxy-Radikals: gemessene (•) und berechnete Profile (-),  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $T = 270 \text{ K}$ ,  $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{NO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

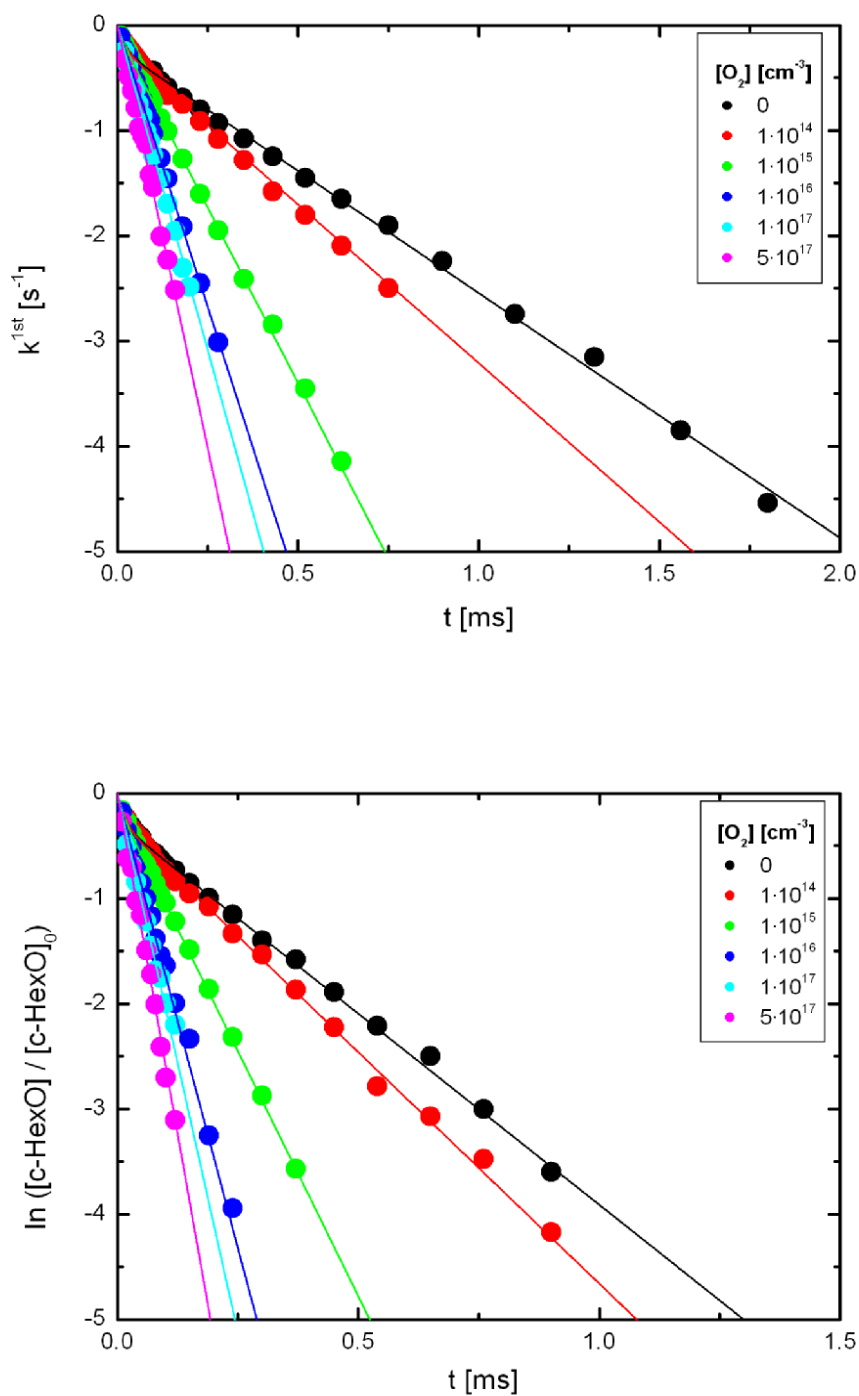
Die Übereinstimmung der Messdaten und der simulierten Konzentrations-Zeit-Profile bei 270 K ist aus obiger Abbildung deutlich zu erkennen. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals, die die beste Anpassung lieferte, hat einen Wert von  $k_2 = (3.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Auch bei den anderen Temperaturen liefert die Simulation der Messdaten mit Hilfe des Modell-Programms sehr gute Ergebnisse, die auch bei kurzen Zeiten sehr empfindlich die Krümmung der Kurven wiedergeben. Daraus lässt sich schließen, dass das *cyclo*-Hexoxy-Radikal unter Laborbedingungen in Form des angenommen Mechanismus abgebaut wird. Bei der Anpassung ergab sich die beste Übereinstimmung zwischen den modellierten Profilen und den Messdaten für eine Geschwindigkeitskonstante von  $(3.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  für alle in dieser Arbeit untersuchten Temperaturen.

In den folgenden Abbildungen sind die Messdaten im direkten Vergleich zu den simulierten Konzentrations-Zeit-Profilen gezeigt für die drei weiteren verschiedenen Temperaturen gezeigt.



**Abbildung 6.3.4:** Logarithmierte Fluoreszenzabklingkurven für die Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals: gemessene (•) und berechnete Profile (–),  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $T = 280 \text{ K}$ ,  $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{NO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .



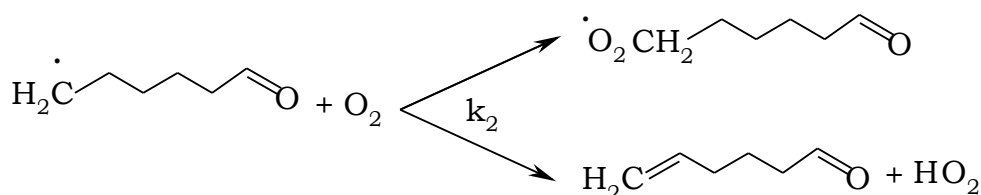
**Abbildung 6.3.5:** Logarithmierte Fluoreszenzabklingkurven für die Reaktion des cyclo-Hexoxy-Radikals: gemessene (•) und berechnete Profile (-),  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $T = 290 \text{ K}$  (oben) und  $300 \text{ K}$  (unten),  $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[NO] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Aufgrund dieser guten Übereinstimmung und der Tatsache, dass die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  nahezu temperaturunabhängig ist, kann davon ausgegangen werden, dass der postulierte Reaktionsmechanismus korrekt ist. Insgesamt lässt sich also mit Hilfe der Modellsimulationen der postulierte Mechanismus der kinetischen Reaktionen des *cyclo*-Hexoxy-Radikals in Anwesenheit von  $O_2$  und  $NO$  bestätigen.

Es konnte bereits in Kapitel 6.2 gezeigt werden, dass die Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals zum 6-Oxo-1-Hexyl-Radikal langsamer verläuft, als der sich anschließende Ringschluss. Diese mit Hilfe des Modells ermittelten Konstanten werden durch quantenchemische Rechnungen unterstützt [Somnitz, 2008]. Zudem konnten die Verlustreaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals mit Hilfe des Modell-Programms ermittelt werden. Diese Daten werden durch die aus Berechnung der Quasistationarität von Folgereaktionen berechnen Konstanten  $k_5$  gestützt. Quantenchemische Rechnungen [Somnitz, 2008] ergaben, dass die Abreaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals aufgrund der hohen Energiebarrieren nicht nur mit Hilfe von Isomerisierungs- oder Zerfallsreaktionen erklärt werden kann.

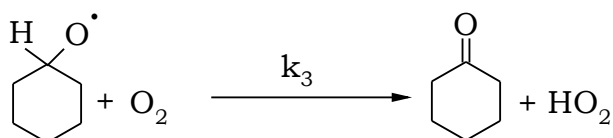
Wie bereits in Kapitel 5.4 diskutiert, haben sich auch andere Arbeitsgruppen mit der Chemie des *cyclo*-Hexoxy-Radikals befasst. Hierbei wurde der Reaktionsmechanismus, der auch in diesem Kapitel in Abbildung 6.3.2 zu sehen ist, bereits von Zhang *et al.* [2005] postuliert. Allerdings wurde die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  nicht aus den Messdaten ermittelt, sondern der Literatur entnommen [Atkinson, 1997].

In dieser Arbeit ergab sich eine sehr starke Abhängigkeit des *cyclo*-Hexoxy-Radikals von der Sauerstoff-Konzentration. Es konnten zwei Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ermittelt werden, die unterschiedliche Reaktionen beschreiben. Diese Reaktionen sind abhängig von der eingesetzten Menge an Sauerstoff. Bei kleinen Konzentrationen ( $O_2 < 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) konnte gezeigt werden, dass die Reaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals mit Sauerstoff abläuft.



Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion konnte temperaturunabhängig zu  $k_2 = (3.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ermittelt werden.

Bei Konzentrationen oberhalb von  $\text{O}_2 > 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  konnte die Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit  $\text{O}_2$  zu Cyclohexanon und  $\text{HO}_2$  direkt temperaturabhängig gemessen werden.



Aus den Geschwindigkeitskonstanten ergab sich eine Aktivierungsenergie von  $17.7 \pm 2.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Kapitel 5.4.3). Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung zu dem Ergebnis von Zhang *et al.*, [2005], die für die Aktivierungsenergie einen Wert von  $14.3 \pm 2.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ermittelten. Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei kleineren Sauerstoff-Konzentrationen machen Zhang *et al.* allerdings keine Angaben [Zhang *et al.*, 2005].

In der folgenden Tabelle sind abschließend alle Geschwindigkeitskonstanten, die im sich für die Kinetik des *cyclo*-Hexoxy-Radikals in Anwesenheit von NO und  $\text{O}_2$ .

**Tabelle 6.3.2:** Zusammenfassung aller Geschwindigkeitskonstanten, die die Kinetik des *cyclo*-Hexoxy-Radikals in Anwesenheit von NO und  $\text{O}_2$  beeinflussen ( $k^{1\text{st}}$ ,  $k_1$ ,  $k_{-1}$  und  $k_5$  in  $[\text{s}^{-1}]$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$  in  $[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$ ).

$k$	270 K	280 K	290 K	300 K
$k^{1\text{st}}$	$(8.5 \pm 0.5) \cdot 10^2$	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(2.2 \pm 0.3) \cdot 10^3$	$(3.6 \pm 0.5) \cdot 10^3$
$k_1$	$(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^3$	$(6.3 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^4$
$k_{-1}$	$1.4 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^4$	$4.3 \cdot 10^4$
$k_2$	$(3.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-11}$			
$k_3/10^{-15}$	$5.6 \pm 0.6$	$7.4 \pm 3.1$	$8.6 \pm 1.8$	$14 \pm 4$
$k_4/10^{-11}$	$4.02 \pm 0.19$	$4.17 \pm 0.22$	$4.22 \pm 0.31$	$4.28 \pm 0.39$
$k_5$	$4.0 \cdot 10^3$	$6.9 \cdot 10^3$	$9.8 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^4$

Insgesamt ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der aus den Messungen erhaltenen Daten zu den simulierten Konzentrations-Zeit-Profilen. Zusätzlich werden die experimentell ermittelten Daten durch die quantenchemischen Rechnungen von Somnitz [2008] bestätigt.



---

## 7 Zusammenfassung

---

Da Alkoxy-Radikale beim oxidativen Abbau von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) in der Troposphäre eine wichtige Funktion haben, wurden in dieser Arbeit Geschwindigkeitskonstanten von Elementarreaktionen der Alkoxy-Radikale 2-Butoxy, *tert*-Butoxy und *cyclo*-Hexoxy in Abhängigkeit von Druck und Temperatur experimentell ermittelt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Vielzahl der möglichen Reaktionen der intermediär gebildeten Alkoxy-Radikale (RO) mit atmosphärisch relevanten Reaktionspartnern wie NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> und Stoßpartnern wie N<sub>2</sub> zu untersuchen und somit einen Beitrag zur Aufklärung des komplexen atmosphärischen Reaktionssystems zu leisten. Neben den bereits zum Teil gut bekannten 2-Butoxy- und *tert*-Butoxy-Radikalen lag das Hauptaugenmerk auf den Reaktionen des *cyclo*-Hexoxy-Radikals.

Für diese Untersuchung wurde die Methode der Laserphotolyse (LP) und der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) verwendet. Die spektroskopische Charakterisierung der Alkylnitrite und der Alkoxy-Radikale wurde zur Identifizierung und Überprüfung der Reinheit durchgeführt. Es wurden UV-Spektren der Alkylnitrite und Fluoreszenzanregungsspektren der Alkoxy-Radikale gemessen.

Die Radikale wurden durch Nd:YAG-Photolyse der jeweiligen Alkylnitrite bei 355 nm erzeugt und die Spektren mittels eines Excimer-gepumpten Farbstofflasers mit variabler Wellenlänge aufgenommen.

Für die Untersuchung der Reaktionskinetik wurden die Alkoxy-Radikale durch Nd:YAG-Photolyse der jeweiligen Alkylnitrite bei 355 nm erzeugt, zur experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurde eine feste Wellenlänge eingestellt. Die Auswertung aller ermittelten Ergebnisse erfolgte nach der Methode *pseudo*-1.Ordnung.

Der thermische Zerfall des 2-Butoxy-Radikals wurde im Temperaturbereich zwischen 240 und 350 K bei Drücken zwischen 13

und 420 mbar untersucht. Die Anregung erfolgte bei 356 nm. Aus den mit dem Troe-Formalismus angepassten fall-off-Kurven wurden die folgenden Arrhenius-Ausdrücke erhalten.

$$k_{2\text{-BuO}}^0 = 2.4 \cdot 10^{-6} \cdot \exp \left[ - \frac{(44.1 \pm 4.0) \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$$

$$k_{2\text{-BuO}}^\infty = 8.1 \cdot 10^{-10} \cdot \exp \left[ - \frac{(36.6 \pm 2.7) \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \text{ s}^{-1}$$

Die Ergebnisse stimmen unter Berücksichtigung der Fehler ebenso wie der apparativen Einschränkungen mit den in der Literatur bekannten Ergebnissen sehr gut überein überein [Falgayrac et al., 2004; Lotz, 2001; Libuda, 2002; Somnitz, 2000b].

Der thermische Zerfall des *tert*-Butoxy wurde im Temperaturbereich zwischen 263 und 370 K bei Drücken zwischen 13 und 420 mbar untersucht. Die Anregungswellenlänge betrug 342 nm. Die resultierenden Arrhenius-Ausdrücke für den Nieder- und den Hochdruckbereich ergaben sich zu:

$$k_{\text{tert-BuO}}^0 = 7.6 \cdot 10^{-10} \cdot \exp \left[ - \frac{(48.6 \pm 3.7) \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$$

$$k_{\text{tert-BuO}}^\infty = 2.5 \cdot 10^{10} \cdot \exp \left[ - \frac{(41.1 \pm 5.1) \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \text{ s}^{-1}$$

Diese Werte stimmen ebenfalls im Rahmen der Fehlertoleranzen mit den theoretischen RRKM-Werten von Somnitz, ebenso wie mit den experimentell ermittelten Werten von Blitz et al. [1999], Fittschen et al. [2000] und Lotz [2002] überein.

Der thermische Zerfall des *cyclo*-Hexoxy-Radikals ergab in einem Temperaturbereich von 270 bis 300 K nur eine geringe Druckabhängigkeit bei Drücken zwischen 13 und 260 mbar. Die fall-off-Kurven erlaubten deshalb keine Anpassung der Daten mit dem Troe-Formalismus. Aus diesem Grund wurden an dieser Stelle keine Arrhenius-Ausdrücke für die Hoch- und Niederdruck-Grenzgeschwindigkeitskonstanten ermittelt.

Die NO-Reaktionen der Alkoxy-Radikale wurden in einem Konzentrationsbereich zwischen  $5 \cdot 10^{13}$  und  $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  durchgeführt. Hierbei ergaben sich für die untersuchten Reaktionen der einzelnen Alkoxy-Radikale mit NO folgende Arrheniusparameter:

**Tabelle 7.1:** Arrheniusparameter für den Reaktion der Alkoxy-Radikale mit NO.

	$A [\text{s}^{-1}]$	$E_A [\text{kJ mol}^{-1}]$
2-Butoxy-Radikal	$9.1 \cdot 10^{-12}$	$-2.6 \pm 1.0$
<i>tert</i> -Butoxy-Radikal	$1.8 \cdot 10^{-12}$	$4.4 \pm 2.5$
<i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikal	$7.4 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \pm 1.1$

Die Aktivierungsenergien der Reaktionen sind mit Werten zwischen  $-2.6$  und  $4.4 \text{ kJ/mol}$  sehr gering bzw. negativ, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen ist, die ebenfalls niedrige Werte für die Aktivierungsenergie der Reaktion ermittelten [Blitz *et al.*, 1999; Lotz, 2000; Atkinson, 1997b].

Des Weiteren wurde die Reaktion der Alkoxy-Radikale mit Sauerstoff untersucht. Diese Reaktion stellt aufgrund der Tatsache, dass sie  $\text{HO}_2$ -Moleküle bildet, eine der wichtigsten Reaktionen der Alkoxy-Radikale dar.

Die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit  $\text{O}_2$  wurde bei einem Druck von 53 mbar durchgeführt, die Temperatur wurde über einen Bereich von 260 – 310 K variiert. Für den Arrhenius-Ausdruck dieser Reaktion erhält man:

$$k_{2\text{-BuO}\cdot\text{O}_2} = 5.8 \cdot 10^{-14} \cdot \exp \left[ - \frac{(3.9 \pm 0.9) \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die Aktivierungsenergie der Reaktion ist mit etwa  $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  beim 2-Butoxy-Radikal sehr gering, der ermittelte Wert stimmt sehr gut mit den bereits diskutierten Werten der Arbeitsgruppen von Deng *et al.*, [2000]; Lotz, [2002], Falgayrac *et al.*, [2004].

Beim *tert*-Butoxy-Radikal ergibt sich bei der Untersuchung der Reaktion über einen Temperaturbereich von 270 - 320 K und Sauerstoff-Konzentrationen zwischen 0 und  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  keine Änderung der Geschwindigkeitskonstanten. Allerdings war es mög-

lich, den Grenzwert der Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktion genauer bestimmen, als bisher in der Literatur bekannt war [Lotz, 2002]. Der Grenzwert der in dieser Arbeit ermittelten Geschwindigkeitskonstante liegt bei  $k \leq (4 \pm 0.5) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

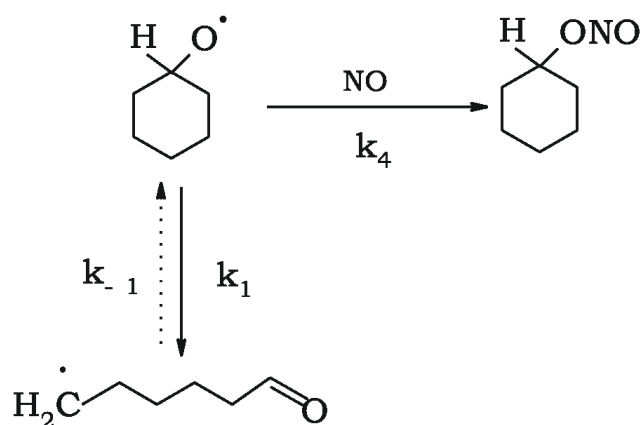
Das *cyclo*-Hexoxy-Radikal stellt ein besonderes Radikal dar. Bei der Untersuchung der Reaktion mit Sauerstoff wurde ein nicht-lineares Verhalten beobachtet. Für die Reaktion konnten im ersten Schritt zwei Arrhenius-Ausdrücke ermittelt werden.

**Tabelle 7.2:** Arrheniusparameter für den Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff bei unterschiedlichen Konzentrationen.

	$A [\text{s}^{-1}]$	$E_A [\text{kJ mol}^{-1}]$
<i>cyclo</i> -Hexoxy + $\text{O}_2 < 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$4.1 \cdot 10^{-9}$	$15.2 \pm 1.5$
<i>cyclo</i> -Hexoxy + $\text{O}_2 > 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-11}$	$17.7 \pm 2.7$

Aufgrund der Unterschiede, die sich im Reaktionsverhalten des *cyclo*-Hexoxy-Radikals wurde das Reaktionssystem mit Hilfe von Modellsimulationen betrachtet.

Zuerst wurde der thermische Zerfall des *cyclo*-Hexoxy-Radikals untersucht. Hierbei ergab sich, dass das Reaktionssystem von der Gleichgewichtseinstellung zwischen dem *cyclo*-Hexoxy-Radikal und dem offenkettigen des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals stark beeinflusst wird.



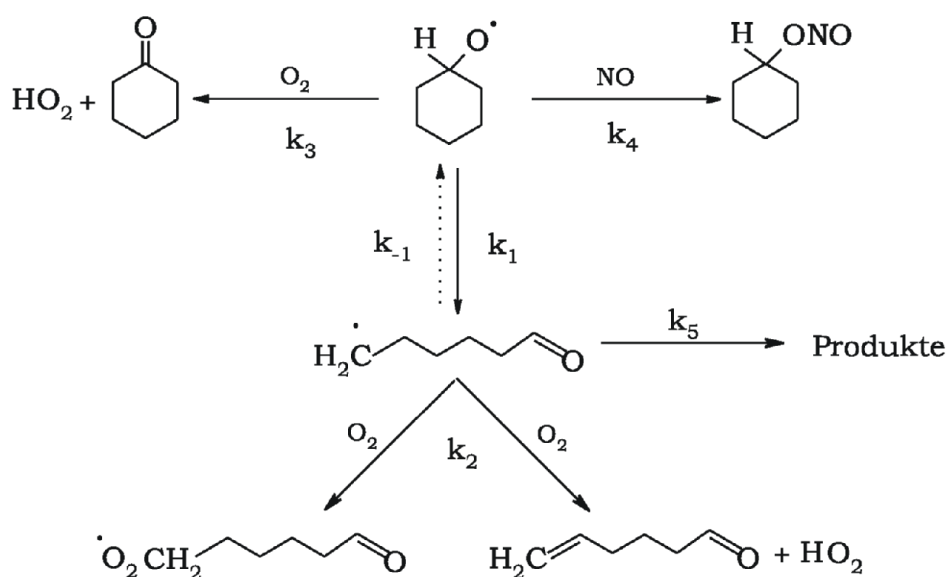
**Abbildung 7.1:** Zur Simulation des Gleichgewichts zwischen Ringöffnung und Ringschluss des *cyclo*-Hexoxy-Radikals verwendete Reaktionen.

Zusätzlich konnte eine Verlustreaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals aus den Modellsimulationen ermittelt werden [Zhang *et al*, 2005].

Die Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall des *cyclo*-Hexoxy-Radikals und den erneuten Ringschluss des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals wurden mit Hilfe des Simulationsprogrammes bestimmt. Hierbei ergab sich für die Geschwindigkeitskonstante der Ringöffnung eine sehr gute Überereinstimmung zu quantenchemischen Rechnungen [Somnitz, 2008]. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_5$  wurde unter Berücksichtigung der Quasistationarität des Reaktionssystems zusätzlich berechnet.

Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit NO erfolgte direkt aus den Messdaten.

Die Betrachtung der Sauerstoffreaktion lieferte einen Mechanismus, der es ermöglichte, das Reaktionsverhalten des *cyclo*-Hexoxy-Radikals in Anwesenheit geringer Mengen Sauerstoff zu verstehen.



**Abbildung 7.2:** Reaktionen, die die der Kinetik des *cyclo*-Hexoxy-Radikals in Anwesenheit von NO und  $O_2$  beeinflussen.

Das Reaktionssystem wies zwei unterschiedliche Abhängigkeiten von der eingesetzten Sauerstoffkonzentration auf. Bei kleinen Konzentrationen konnte für die Reaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals mit Sauerstoff ein temperaturunabhängiger Grenzwert von  $k_2 = (3.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ermittelt werden. Oberhalb einer Konzentration  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  wurden die Geschwindigkeitskonstanten

der Reaktion des *cyclo*-Hexoxy-Radikals mit  $O_2$  zu Cyclohexanon und  $HO_2$  wie erwartet temperaturabhängig gemessen. Alle Geschwindigkeitskonstanten, die aus den Messungen, mit Hilfe der Modellsimulation oder quantenchemischen Rechnungen ermittelt wurden, sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 7.3:** Zusammenfassung aller Geschwindigkeitskonstanten, die die Kinetik des *cyclo*-Hexoxy-Radikals in Anwesenheit von  $NO$  und  $O_2$  beeinflussen ( $k^{1st}$ ,  $k_1$ ,  $k_{-1}$  und  $k_5$  in  $[s^{-1}]$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$  in  $[cm^3 s^{-1}]$ ).

$k$	270 K	280 K	290 K	300 K
$k^{1st}$	$(8.5 \pm 0.5) \cdot 10^2$	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(2.2 \pm 0.3) \cdot 10^3$	$(3.6 \pm 0.5) \cdot 10^3$
$k_1$	$(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^3$	$(6.3 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^4$
$k_{-1}$	$1.4 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^4$	$4.3 \cdot 10^4$
$k_2$	$(3.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-11}$			
$k_3/10^{-15}$	$5.6 \pm 0.6$	$7.4 \pm 3.1$	$8.6 \pm 1.8$	$14 \pm 4$
$k_4/10^{-11}$	$4.02 \pm 0.19$	$4.17 \pm 0.22$	$4.22 \pm 0.31$	$4.28 \pm 0.39$
$k_5$	$4.0 \cdot 10^3$	$6.9 \cdot 10^3$	$9.8 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^4$

Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass durch die Erweiterung der Datensätze des 2-Butoxy- und des tert-Butoxy-Radikals die literaturbekannten Daten bestätigt und verfeinert werden konnten. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus des *cyclo*-Hexoxy-Radikals liefert einen neuen und vollständigen Blick auf die Chemie des Radikals.

Es konnte gezeigt werden, dass die Rückbildungsgeschwindigkeit des *cyclo*-Hexoxy-Radikals aus dem 6-Oxo-1-Hexyl-Radikal schneller verläuft als die Ringöffnung. Zudem konnte eine temperaturabhängige Verlustreaktion des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals berechnet werden. Die aus den Messungen erhaltenen Daten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zu quantenchemischen Rechnungen [Somnitz, 2008].

Die Untersuchung des Reaktionssystems in Anwesenheit von Sauerstoff ergab eine bisweilen nicht ausreichend untersuchte Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Sauerstoffkonzentration. Es konnten zwei verschiedene Geschwindigkeitskonstanten bei kleinen ( $O_2 < 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) und großen Konzentrationen ( $O_2 > 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) bestimmt werden, die das Reaktionssystem des *cyclo*-Hexoxy-Radikals beeinflussen.

---

## 8 Anhang

---

Zur Vervollständigung befinden sich in diesem Kapitel alle Abbildungen und Tabellen, auf die in den vorhergegangenen Kapiteln verwiesen wurde.

### 8.1 Verwendeten Gase und Chemikalien

In Tabelle 8.1.1 sind die Gase aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit benötigt wurden.

**Tabelle 8.1.1:** Lieferanten und Reinheit der Gase zur Durchführung der Messungen.

Gas	Lieferant / Reinheit
Stickstoff (N <sub>2</sub> )	Messer-Griesheim
Stickstoffmonoxid (NO)	Messer-Griesheim
Sauerstoff (O <sub>2</sub> )	Messer-Griesheim

Die zur Synthese Alkylnitrite verwendeten Chemikalien, sowie die käuflich erworbenen Alkylnitrite sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Alle Alkylnitrite wurden regelmäßig neu synthetisiert.

**Tabelle 8.1.2:** Zur Synthese der Alkylnitrite benötigte Substanzen, sowie käuflich erworbene Alkylnitrite.

Substanz	Lieferant / Reinheit
2-Butanol (2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH)	Sigma (> 99.5 %)
<i>tert</i> -Butanol ( <i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH)	Fluka (> 99.0 %)
Cyclohexanol (c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O)	Merck (> 99.0 %)
Natriumnitrit (NaNO <sub>2</sub> )	Fluka (> 98.0 %)
<i>tert</i> -Butylnitrit ( <i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO)	Merck (> 99.0 %)

## 8.2 Laserspezifikationen

In Tabelle 8.2.1 sind die zum Betrieb des Excimer-Lasers verwendeten Gase aufgeführt, Tabelle 8.2.2 gibt Auskunft über die Laserspezifikationen.

**Tabelle 8.2.1:** Zum Betrieb des Excimerlasers bei 308 nm verwendete Gase.

Gas	Lieferant / Reinheit
Xenon (Xe)	Messer-Griesheim
Helium (He)	Messer-Griesheim
HCl in He, x = 0.05	Messer-Griesheim

**Tabelle 8.2.2:** Daten des Excimer-Lasers EMG 101 MSC, Lambda Physik, für 308 nm [Lambda Physics, Göttingen, 1980].

	XeCl
Wellenlänge [nm]	308
Max. Pulsenergie [mJ]	150
Pulshalbwertsbreite [ns]	10
Strahlabmessung [mm]	10·26
Divergenz [mrad]	2 (vertikal)·4 (horizontal)
Amplitudenstabilität [%]	± 5 %

Der Farbstofflaser wurde mit dem in folgender Tabelle genannten Farbstoff betrieben. Tabelle 8.2.4 fasst die technischen Daten des Farbstofflasers zusammen.

**Tabelle 8.2.3:** Zum Betrieb des Farbstofflasers verwendeter Farbstoff.

Farbstoff	Wellenlängenbereich [nm]	Konversions-effizienz [%]	Lieferant
DMQ (2-Methyl-5-t-Butyl-p-Quaterphenyl) in Dioxan	342-385	9	Radiant Dyes



**Tabelle 8.2.4:** Daten des Excimer-Laser gepumpten Farbstofflasers FL2002, Lambda Physik [Lambda Physics, Göttingen, 1982]

<i>Einstellungen</i>	
Wellenlänge [nm]	330 – 755
Max. Pulsenergie [mJ]	25
Strahldurchmesser [mm]	1
Divergenz [mrad]	0.4

Die Spezifikationen des zur Photolyse verwendete Nd:YAG-Lasers sind in Tabelle 8.2.5 aufgeführt.

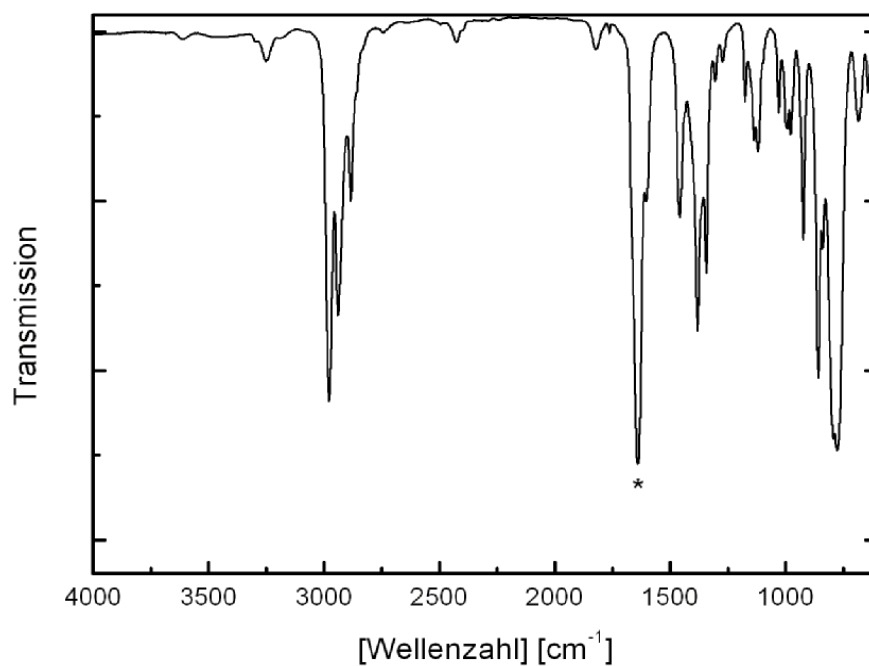
**Tabelle 8.2.5:** Daten des zur Photolyse verwendeten Nd:YAG-Lasers, Infinity™, im THG-Betrieb bei 355 nm [Coherent]

<i>THG</i>	
Repetitionrate [Hz]	0 - 20
Maximale Pulsenergie [mJ]	240
Pulshalbwertsbreite [ns]	3
Laserprofildurchmesser [mm]	9
Divergenz [mrad]	< 0.7
Amplitudenstabilität [%]	2.0
Spektrale Linienbreite [MHz]	< 250

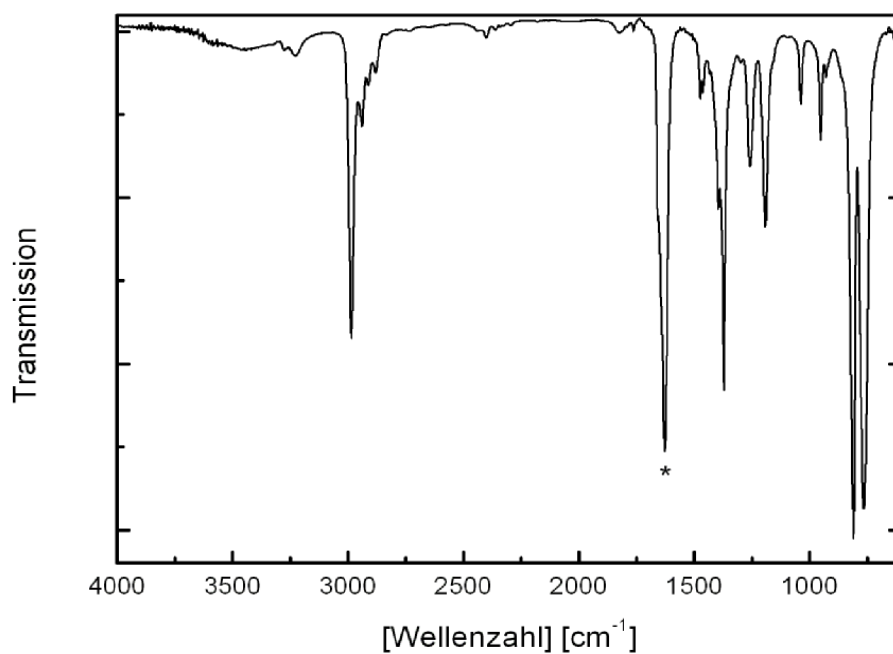
### 8.3 IR-Spektren der Alkylnitrite

Zur Messung der IR- Spektren wurden die Alkylnitrite direkt nach der Synthese und nach mehrtägiger Lagerung im Kühlschrank bei 5 °C gemessen.

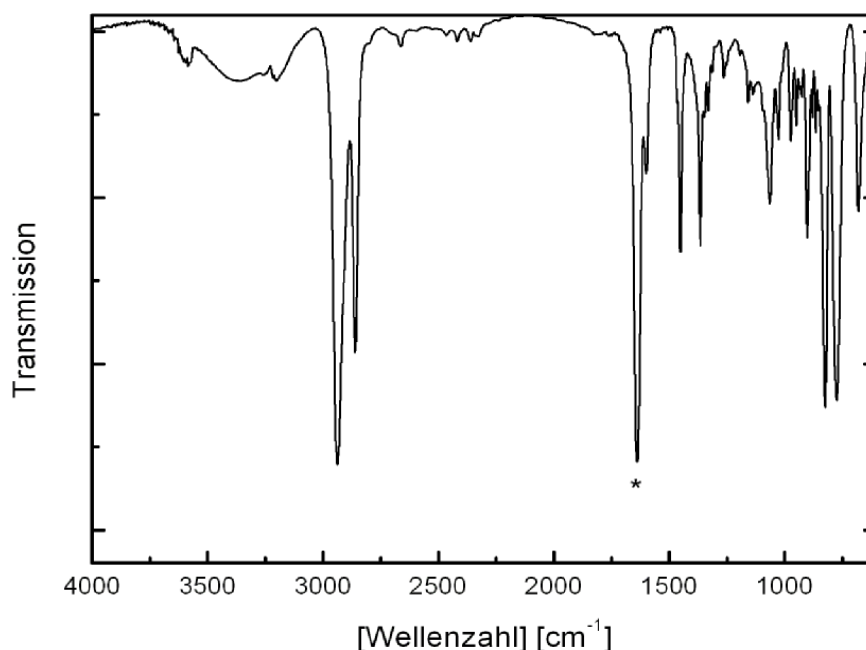
Zur Aufnahme der IR-Spektren stand ein Gerät des Firma Varian, Typ 3100 FT-IR, Excalibur Series, am Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen zur Verfügung. Die Proben wurden im Wellenzahlenbereich von 600 – 4000 cm<sup>-1</sup> mit einer Auflösung von 4 Wellenzahlen auf KBr-Kristallen vermessen. Die Messungen fanden bei Zimmertemperatur statt.



**Abbildung 8.3.1:** IR-Spektrum des 2-Butylnitrits bei  $T = 295$  K.



**Abbildung 8.3.2:** IR-Spektrum des tert-Butylnitrits bei  $T = 295$  K.



**Abbildung 8.3.3:** IR-Spektrum des *cyclo*-Hexylnitrits bei  $T = 295\text{ K}$ .

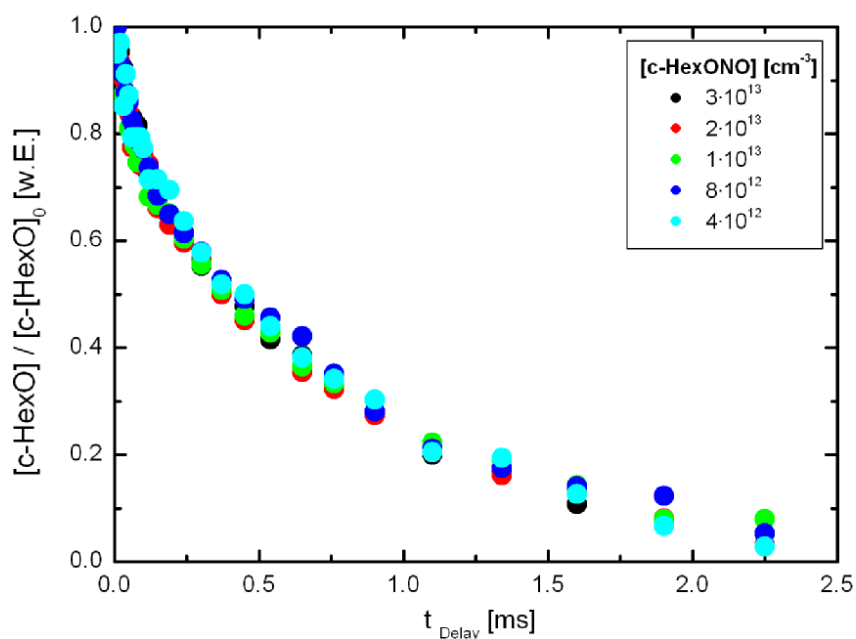
Alle IR-Spektren zeigen die typische Bande eines Alkylnitrits bei  $\sim 1625 - 1610\text{ cm}^{-1}$  (gekennzeichnet mit \*). Die Valenzschwingungen einer OH-Gruppe bei  $3650 - 3590\text{ cm}^{-1}$  ist nicht mehr oder nur noch teilweise zu sehen.

## 8.4 Vorversuche

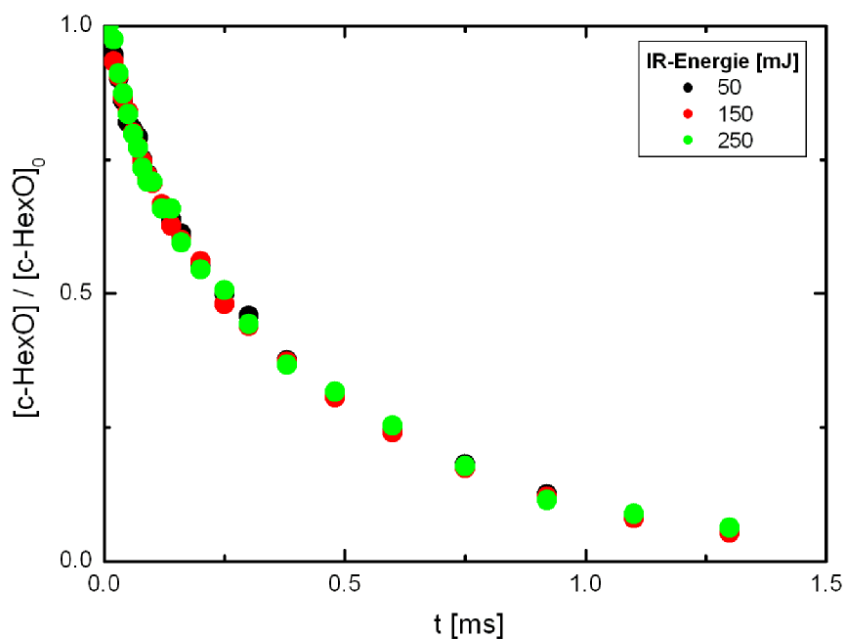
Die folgenden Abbildungen zeigen die Messungen, auf die in Kapitel 4.4 verwiesen wurde. Sie wurden durchgeführt, um die Einflüsse der Messparameter auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und den Fehler der Apparatur zu überprüfen.

Im Rahmen der Fehlerbreiten liefern die unterschiedlichen Einstellungen der Messparameter keine Änderung der aus den Fluoreszenzkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten. Die Versuche wurden jeweils vor der Untersuchung der Kinetik eines neuen Radikals durchgeführt.

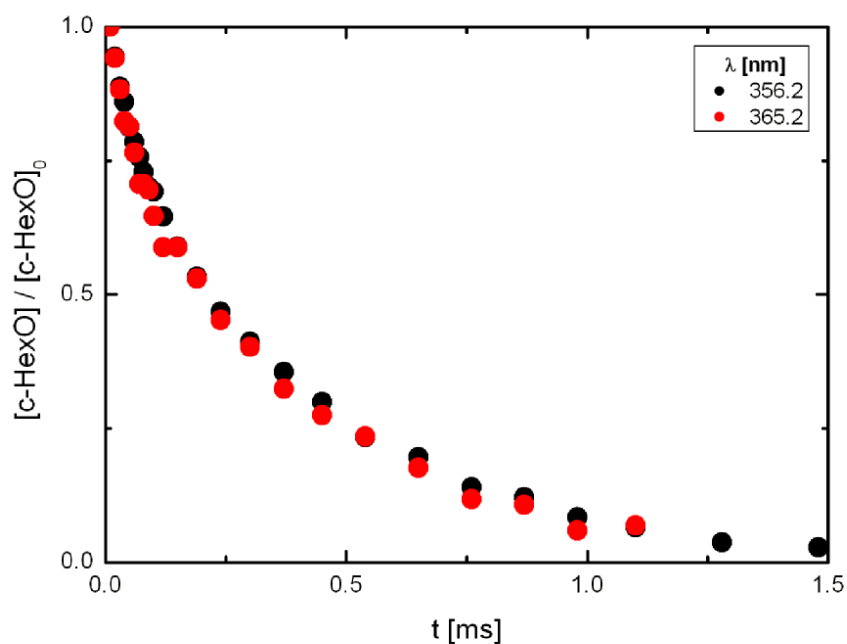
Die folgenden Diagramme zeigen exemplarisch für das *cyclo*-Hexoxy-Radikal die Versuche, die vor der Messung der Reaktionskinetik für jedes Radikal durchgeführt wurden.



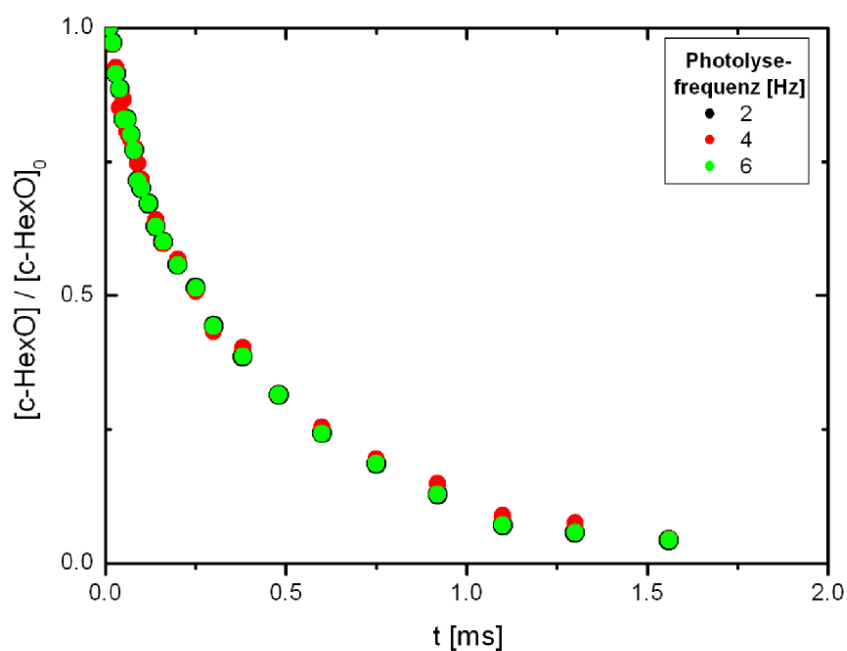
**Abbildung 8.4.1:** Variation der Alkylnitritkonzentration,  $T = 290 \text{ K}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .



**Abbildung 8.4.2:** Variation der Photolyseenergie,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .



**Abbildung 8.4.3:** Variation der Anregungswellenlänge,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .



**Abbildung 8.4.4:** Variation der Photolysefrequenz,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Aus den Diagrammen ist direkt zu entnehmen, dass sich die Geschwindigkeitskonstanten bei Variation der Messparameter im Rahmen der Fehler nicht ändern.

### 8.5 Berechnung der Konzentration der Alkylnitrite

Vor Beginn der Messungen mussten die Konzentrationen der Alkylnitrite und daraus resultierend der Radikalkonzentrationen der Reaktionszelle berechnet werden.

Die in den Glasvorratskolben angesetzten Gasmischungen der Alkylnitrite wurden durch Massendurchflussregler in die Reaktionszelle eingeströmt. Die Massendurchflussregler regeln die Flüsse über die Wärmeleitfähigkeit des durchströmenden Gases ein und sind jeweils auf ein Gas kalibriert.

Der Teilchenfluss, der durch die Regler in die Zelle strömt, ist das Messprogramm einstellbar. Er berechnet sich nach dem allgemeinen Gasgesetz:

$$F_i = \frac{dN_n}{dt} = \frac{p}{R \cdot T} \cdot \frac{dV_n}{dt} \quad (8.5.1)$$

Den Gesamtfluss, der pro Zeiteinheit durch die Reaktionszelle strömt, erhält man aus der Summe aller Einzelflüsse.

$$F_{\text{ges}} = \sum_n F_n \quad (8.5.2)$$

Für das Mischungsverhältnis ( $\sim$  Molenbruch  $x$ ) einer Substanz, die in die Reaktionszelle einströmt, ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$x_i = \frac{F_i}{\sum_i F_i} \quad (8.5.3)$$

Hieraus lässt sich die Konzentration des jeweiligen Alkylnitrits Alkylnitrits in der Reaktionszelle

$$c_n = x_n \cdot \frac{p}{R \cdot T} \quad (8.5.4)$$

Die weiteren Reaktanden, wie  $O_2$  und  $NO$  wurden direkt aus den Gasflaschen in die Reaktionszelle eingeströmt. Hier kann der Molenbruch vernachlässigt werden ( $x = 1$ ).

## 8.6 Standardbildungsenthalpien

Die Standardbildungsenthalpien, die im Rahmen dieser Arbeit zur Berechnung der Reaktionsenthalpien (Kapitel 4) verwendet wurden, sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Alle Bildungsenthalpien wurden aus der Additivitätstheorie ermittelt [Benson, 1980].

**Tabelle 8.6.1:** Standardbildungsenthalpien nach den Additivitätsregeln von Benson [1980], die zu Berechnung der Reaktionsenthalpien der Reaktionen der Alkoxy-Radikale verwendet wurden.

Molekül	$\Delta H_f$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
HNO	100
HO <sub>2</sub>	13
NO	90
O <sub>2</sub>	0
2-Butoxy-Radikal	- 73
tert-Butoxy-Radikal	- 95
cyclo-Hexoxy-Radikal	- 72
Cyclohexanon	14
2-Butanon	-237
6-Oxo-1-Hexyl-Radikal	- 56
Methyl	147
Ethyl	111
Aceton	- 216
Propional	- 185
Acetaldehyd	- 166

---

## 9 *Literaturverzeichnis*

---

- Aschmann, S. M., Chew, A. A., Arey, J., Atkinson, R., Products of the Gas-Phase Reaction of OH Radicals with Cyclohexane: Reactions of the Cyclohexoxy Radical, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8042-8048, 1997.
- Atkinson, R., Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 215-290, 1997a.
- Atkinson, R., Atmospheric Reactions of Alkoxy and  $\beta$ -Hydroxy alkoxy Radicals *Int. J. Chem. Kinet.*, **29**, 99-111, 1997b.
- Atkinson, R., Atmospheric Chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>, *Atmos. Environ.*, **34**, 2063-2101, 2000.
- Atkinson, R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson Jr. R. F., Kerr J. A., Rossi M. J., Troe, J., Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 1009-1010, 1997c.
- Balla, R. J., Nelson H. H., McDonald J. R., Kinetics of the Reactions of Isopropoxy Radicals, *Chem. Phys.*, **99**, 323-335, 1985.
- Batt, L., Reactions of alkoxy and alkyl peroxy radicals, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **6**, 53-90, 1987.
- Biggs, P., Canosa-Mas C. E., Fracheboud J.-M., Parr A. D., Shallcross D. E., Caralp F., Investigation into the Pressure Dependence between 1 and 10 Torr of the Reactions of NO<sub>2</sub> with CH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>O, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 4163-4169, 1993.
- Batt, L., Hisham W. M., Mackay M., Decomposition of the *t*-Butoxy Radical: II. Studies over the Temperature Range 303-393 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, **21**, 535-546, 1989.
- Benson, S. W., Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters, Wiley & Sons, New York, 1976.



- Bliefert, C., Umweltchemie, Wiley VCH, 1994.
- Blitz, M., Pilling M. J., Robertson S. H. and Seakins P. W., Direct studies on the decomposition of the *tert*-butoxy radical and its reaction with NO, *PCCP*, **1**, 73-80, 1999.
- Buback, M.; Kling, M.; Schmatz, S., Decomposition of tertiary alkoxy radicals, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **219**(9), 1205-1222, 2005.
- Bundesunweltamt, Tabellendaten, Stand: 03.06.2007
- Bünau, von G., Wolff, Th., Photochemie, *Wiley-VCH*, 1987.
- Calvert, J. G., The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change, *Blackwell Scientific Publications*, 1994.
- Caralp, F., Devolder P., Fittschen Ch., Gomez N., Hippler H., Méreau R., Rayez M. T., Striebel F., Viskolcz B., The thermal unimolecular decomposition rate constants of ethoxy radicals, *PCCP*, **1**, 2935-2944, 1999.
- Carter, Ch. C., Gopalakrishnan S., Atwell J. R., Miller T. A., Laser Excitation Spectra of Large Alkoxy Radicals Containing 5-12 Carbon Atoms, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 2925- 2928, 2001.
- Carter, W. P. L., Atkinson R., Atmospheric Chemistry of Alkanes, *J. Atmos. Chem.*, **3**, 377-405, 1985.
- Cassanelli, P; Johnson D; Cox R. A., A temperature-dependent relative-rate study of the OH initiated oxidation of n-butane: the kinetics of the reactions of the 1- and 2-butoxy radicals, *PCCP*, **7**(21), 3702-10, 2005.
- Coherent, Handbuch für den Nd:YAG-Laser
- Dameris, M.; Peter, Th.; Schmidt, U.; Zellner, R., Ozone depletion and its causes, *Chemie in Unserer Zeit*, **41**(3), 152-168., 2007.
- DeMore, W. B., Sander S. P., Golden D. M., Hampson R. F., Kurylo M. J., Ravishankara A. R., Kolb C. E., Molina M. J., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, JPL Publ. **97**-4, 1997.
- Demtröder, W., Laserspektroskopie – Grundlagen und Techniken, *Springer-Verlag*, 1993.
- Deng, W., Wang Ch., Katz D. R., Gawinski G. R., Davis A. J., Dibble Th. S., Direct kinetic studies of the reactions of 2-butoxy radicals with NO and O<sub>2</sub>, *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 541-546, 2000.

- Deng, W., Davis A. J., Zhang L., Katz D. R., Dibble Th. S., Direct kinetic studies of the reactions of 3-Pentoxo radicals with NO and O<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A*, 105, 8985-8990, 2001.
- Deutscher Bundestag, 4. Bericht der Bundesregierung an den über Maßnahmen zum Schutz der Ozonschicht, 1996.
- Eichler, J.; Eichler, H. J. , Laser – Bauformen, Strahlführung, Anwendungen, *Springer-Verlag*, 1998.
- Europäisches Parlament, EU-Richtlinie 94/63/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC-Emissionen) bei der Lagerung von Ottokraftstoff und seiner Verteilung von den Auslieferungslagern bis zu den Tankstellen, 1994.
- Europäisches Parlament, EU-Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Luftqualität und saubere Luft für Europa, März 2008.
- Falgayrac, G.; Caralp, F.; Sokolowski-Gomez, N.; Devolder, P.; Fittschen, C., Rate constants for the decomposition of 2-butoxy radicals and their reaction with NO and O<sub>2</sub>, *PCCP*, **6**(16), 4127-4132., 2004.
- Finlayson-Pitts, B., Pitts J. N., Atmospheric Chemistry, *Wiley & Sons, New York*, 1986
- Fittschen, C., Hippler H., Viskolcz B., The  $\beta$ -C-C bond scission in alkoxy radicals: thermal unimolecular decomposition of *t*-butoxy radicals, *PCCP*, **2**, 1677-1683, 2000.
- Fittschen, C., Delcroix B., Gomez N., Devolder P., Rate constants for the reactions of CH<sub>3</sub>O with CH<sub>2</sub>O CH<sub>3</sub>CHO and *i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, *J. Chem. Phys.*, **95**, 2129-2142, 1998.
- Fittschen, C., Frenzel A., Imrik K., Devolder P., Rate Constants for the Reactions of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O, and *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O with NO and O<sub>2</sub> as a Function of Temperature, *Int. J. Chem. Kin.*, **31**, 860-866, 1999.
- Gopalakrishnan, S.; Zu, L.; Miller, T. A., Radiative and non-radiative decay of selected vibronic levels of the B state of alkoxy radicals, *Chem. Phys. Lett.*, **380**(5,6), 749-757, 2003.
- Gopalakrishnan, S.; Zu, L.; Miller, T. A., Rotationally resolved electronic spectra of the B-X transition in multiple conformers of 1-butoxy and 1-pentoxo radicals., *J. Phys. Chem. A*, **107**(26), 5189-5201, 2003.
- Heicklen, J.; Atmospheric Chemistry, *Academic Pr.*, 1980.
- Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., Spektroskopische Methoden in der

- organischen Chemie, *Thieme-Verlag*, 1991.
- Jenkin, M. E., Hayman G. D., Photochemical ozone creation potentials for oxygenated volatile organic compounds: sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters, *Atmos. Environ.*, **33**, 1275-1293, 1999.
- Lambda Physik, Handbuch für den Farbstoff-Laser FL 2002, Göttingen, 1980.
- Lambda Physik, Handbuch für den Excimer-Laser EMG 100-102, Göttingen 1980.
- Lotz, C.; Spektroskopische und kinetische Untersuchungen von Propoxy- und Butoxy-Radikalen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz, *Doktorarbeit*, 2002.
- Lotz, Ch., Zellner R., Fluorescence excitation spectrum of the *tert*-butoxy radical and kinetics of its reactions with NO and NO<sub>2</sub>, *PCCP*, **2**, 2353-2360, 2000.
- Lotz, Ch., Zellner R., Fluorescence excitation spectrum of the 2-butoxyl radical and kinetics of its reactions with NO and NO<sub>2</sub>, *PCCP*, **3**, 2607-2613, 2001.
- Meunier, N.; Doussin, J. F.; Chevallier, E.; Durand-Jolibois, R.; Picquet-Varrault, B.; Carlier, P., Atmospheric fate of alkoxy radicals: branching ratio of evolution pathways for 1-propoxy, 2-propoxy, 2-butoxy and 3-pentoxo radicals, *PCCP*, **5**(21), 4834-4839, 2003.
- Mund, C., Fockenberg, Ch.; Zellner, R. LIF spectra of n-propoxy and i-propoxy radicals and kinetics of their reactions with O<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>, *PCCP*, **1**(8), 2037, 1999.
- Noyes W. A., in Blatt A. H. Ed., Organic Syntheses Collective Vol. 2, Wiley, New York, 1943. Noyes W. A., in Blatt A. H. Ed., Organic Syntheses Collective Vol. 2, Wiley, New York, 1943.
- Orlando, J. J., L. T. Iraci, et al., Chemistry of Cyclopentoxo and Cyclohexoxo Radicals at Subambient Temperatures, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5072-5079, 2000.
- Orlando, J. J; Tyndall Geoffrey S; Wallington Timothy J, The atmospheric chemistry of alkoxy radicals, *Chem. Rev.*, **103**(12), 4657-90, 2003.
- Röth, E. P., Ozonloch - Ozonsmog, *Meyers Forum*, **26**, 1994.
- Schmidt, W., Optische Spektroskopie, *Wiley-VCH*, 2000.
- Somnitz, H., Zellner R., Theoretical studies of unimolecular reactions of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> alkoxy radicals: Part I. *Ab initio* molecular orbital calculations, *PCCP*, **2**, 1899-1905, 2000a.

- Somnitz, H., Zellner R., Theoretical studies of unimolecular reactions of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> alkoxy radicals: Part II. RRKM dynamical calculations, *PCCP*, **2**, 1907-1918, 2000b.
- Somnitz, H., Zellner R., Theoretical studies of unimolecular reactions of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> alkoxy radicals: Part III. A microscopic structure activity relationship (SAR), *PCCP*, **2**, 4319-4325, 2000c.
- Somnitz, H.; Zellner, R., Kinetics and dynamics of multichannel unimolecular reactions of alkoxyl radicals over an extended range of temperature and pressure. A combined quantum chemical/RRKMdynamical study, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 220(8), 1029-1048, 2006.
- Somnitz, H., Persönliche Mitteilung, 2008.
- Sonnemann, G., Ozon, *Akademie-Verlag*, 1992.
- Wang, C., Shemesh L. G., Deng W., Lilien M. D., Dibble T. S., Laser-Induced Fluorescence Excitation Spectra of *tert*-Butoxy and 2-Butoxy Radicals, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8207-8212, 1999.
- Welz, O., Striebel, F., Olzmann, M., On the thermal unimolecular decomposition of the cyclohexoxy radical – an experimental and theoretical study, *PCCP*, **10**, 320-329, 2007.
- Zellner, R., Recent Advances In Free Radical Kinetics Of Oxygenated Hydrocarbon Radicals, *J. Chim. Phys.*, **84**, 403-407, 1987.
- Zellner, R., Global Aspects of Atmospheric Chemistry, ed. by Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie e.V., R. Zellner guest ed., Steinkopff; Darmstadt, *Springer-Verlag; New York*, 1999.
- Zhang, L., Callahan, K. M., Derbyshire, D., Dibble, T. S., Laser-Induced Fluorescence Spectra of 4-Methylcyclohexoxy Radical and Perdeuterated Cyclohexoxy-Radical and Direct Kinetic Studies of Their Reactions with O<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9232-9240, 2005.
- Zhang, L., Kitney, K. A., Ferenac, M. A., Deng, W., Dibble, T. S., LIF Spectra of Cyclohexoxy Radical and Direct Kinetic Studies of Its Reactions with O<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 447-454, 2004.
- Zu, L., Liu, J., Tarczay, G., Dupré, P., Miller, T. A., Jet-cooled laser spectroscopy of the cyclohexoxy radical, *J. Chem. Phys.*, **120**(22): 10579-10592, 2004.

---

## 10      **Abbildungsverzeichnis**

---

<b>Abbildung 2.1:</b> Bildung von Alkoxy-Radikalen in der Atmosphäre durch oxidativen Abbau von VOC	7
<b>Abbildung 2.2:</b> Mögliche Reaktionen von Alkoxy-Radikalen unter troposphärischen Bedingungen.	9
<b>Abbildung 2.3:</b> Rückbildung des OH-Radikals aus der Reaktion von HO <sub>2</sub> mit NO nach der Reaktion eines Alkoxy-Radikals mit Sauerstoff.	9
<b>Abbildung 2.4:</b> Alkoxy-Radikale in der Atmosphäre: Entstehung und mögliche Reaktionen unter troposphärischen Bedingungen.	10
<b>Abbildung 3.2.1:</b> Schematischer experimenteller Aufbau der verwendeten LP/LIF-Apparatur zur Aufnahme von Fluoreszenz-anregungsspektren und der Messung der Reaktionskinetik von Alkoxy-Radikalen.	12
<b>Abbildung 3.2.2:</b> Querschnitt durch die Reaktionszelle mit Nachweisoptyk und den Strahlengängen von Photolyse (Nd:YAG-Laser)- und Anregungslaser (Farbstofflaser).	13
<b>Abbildung 3.3.1:</b> Entstehung von Fluoreszenz: Anregung in den elektronisch angeregten Zustand S <sub>1</sub> und S <sub>2</sub> und anschließende Fluoreszenz beim Übergang der elektronisch angeregten Zustände in den elektronischen Grundzustand S <sub>0</sub> .	15
<b>Abbildung 3.5.1:</b> Aufnahme der Messwerte für eine feste Verzögerungszeit $\Delta t_{\text{Delay}}$ zwischen dem Photolyselaserpuls (Nd:YAG-Laser) und dem Anregungslaserpuls (Farbstofflaser).	21
<b>Abbildung 4.2.1:</b> UV-Absorptionsspektrum von 2-Butylnitrit, T = 310 K	24
<b>Abbildung 4.2.2:</b> UV-Absorptionsspektrum von <i>tert</i> -Butylnitrit, T = 310 K	24
<b>Abbildung 4.2.3:</b> UV-Absorptionsspektrum von <i>cyclo</i> -Hexylnitrit, T = 310 K	25
<b>Abbildung 4.2.4:</b> Zusammenfassende Auftragung der UV-Absorptionsspektren der verwendeten Alkylnitrite, T = 310 K.	26

- Abbildung 4.3.1:** Fluoreszenzanregungsspektrum des 2-Butoxy-Radikals aus der Photolyse von 2-Butylnitrit,  $\lambda = 355 \text{ nm}$ ,  $T = 295 \text{ K}$ ,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ . 28
- Abbildung 4.3.2:** Fluoreszenzanregungsspektrum des tert-Butoxy-Radikals aus der Photolyse von Di-tert-Butylperoxid,  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $[tert\text{-(C}_4\text{H}_9\text{O)}_2] = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T = 295 \text{ K}$ ,  $p = 40 \text{ Torr (He)}$ . 29
- Abbildung 4.3.3:** Fluoreszenzanregungsspektrum des *cyclo*-Hexoxy-Radikals aus der Photolyse von *cyclo*-Hexylnitrit, Photolysewellenlänge  $\lambda = 355 \text{ nm}$ ,  $T = 265 \text{ K}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[c\text{-HexO}] \sim 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . 30
- Abbildung 4.4.1:** Auftragung der Fluoreszenzintensitäten (oben) bzw. logarithmierten Fluoreszenzintensitäten (unten) aus den normierten Konzentrationen eines Alkoxy-Radikals bei unterschiedlichen Drücken [mbar] oder Konzentrationen des Stoß-bzw. Reaktionspartners  $[M] \text{ cm}^{-3}$ . 33
- Abbildung 4.4.2:** Auftragung der resultierenden Geschwindigkeitskonstanten  $k^{1\text{st}}$  gegen den Druck  $p$  [mbar] oder gegen die unterschiedlichen Konzentrationen des Reaktionspartners zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten 2.Ordnung. 34
- Abbildung 5.2.1.1:** Aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals gegen den Druck,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T = 280 \text{ K}$ . 39
- Abbildung 5.2.1.2:** Änderung der Reaktionsordnung des thermischen Zerfalls im fall-off-Bereich: Die Reaktionsordnung ändert sich von einer 2.Ordnung bei kleinen Drücken ( $p \rightarrow 0$ ) zu einer Reaktion 1.Ordnung bei hohen Drücken ( $p \rightarrow \infty$ ). 40
- Abbildung 5.2.1.3:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals gegen den Druck,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 42
- Abbildung 5.2.1.4:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals gegen den Druck,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 43
- Abbildung 5.2.1.5:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals gegen den Druck im Vergleich zu RRKM-Rechnungen,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 44

- Abbildung 5.2.1.6:** Auftragung der Niederdruckgrenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals gegen die reziproke Temperatur,  $p = 53$  mbar,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 45
- Abbildung 5.2.1.7:** Auftragung der Niederdruckgrenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals gegen die reziproke Temperatur im Vergleich mit den Literaturdaten,  $p = 53$  mbar,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 46
- Abbildung 5.2.1.8:** Variation der Badgase zur Überprüfung Ihres Einflusses auf die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals,  $T = 291$  K,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . 47
- Abbildung 5.2.1.9:** Variation der Badgase zur Überprüfung Ihres Einflusses auf die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals im Vergleich zu Messdaten von Falgayrac et al.,  $T = 291$  K,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . 48
- Abbildung 5.2.1.10:** Auftragung der Hochdruckgrenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_\infty$  des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals gegen die reziproke Temperatur,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 49
- Abbildung 5.2.1.11:** Auftragung der Hochdruckgrenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_\infty$  des 2-Butoxy-Radikals gegen die reziproke Temperatur im Vergleich mit Literaturdaten,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 50
- Abbildung 5.2.2.1:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals gegen den Druck,  $T = 295$  K,  $[tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 52
- Abbildung 5.2.2.2:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals gegen die Druck (oben) im Vergleich zu den Troe-Anpassungen (unten),  $[tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 53
- Abbildung 5.2.2.3:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals gegen die Badgaskonzentration im Vergleich zu RRKM-Rechnungen,  $[tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 54
- Abbildung 5.2.2.4:** Auftragung der Niederdruckgrenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals gegen die reziproke Temperatur,  $[tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 56

- Abbildung 5.2.2.5:** Auftragung der Niederdruckgrenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals gegen die reziproke Temperatur im Vergleich zur Literaturdaten,  $[tert-C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 57
- Abbildung 5.2.2.6:** Auftragung der Hochdruckgrenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_\infty$  des thermischen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals gegen die reziproke Temperatur: Daten dieser Arbeit (oben) im direkten Vergleich mit der Literatur (unten) ,  $[tert-C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$ . 59
- Abbildung 5.2.3.1:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy-Radikals gegen den Druck,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 61
- Abbildung 5.2.3.2:** Auftragung der logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven des thermischen Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy-Radikals für verschiedene Alkylnitrit-Konzentrationen,  $T = 270 \text{ K}$ . 62
- Abbildung 5.2.3.3:** Ausschnitt aus Abbildung 5.2.3.2: Auftragung der logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven des thermischen Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy-Radikals für verschiedene Alkylnitrit-Konzentrationen in einem kleineren Zeitfenster,  $T = 270 \text{ K}$ . 63
- Abbildung 5.2.3.4:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy-Radikals gegen die Badgaskonzentration,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 64
- Abbildung 5.2.3.5:** Auftragung der aus den logarithmierten Fluoreszenzabklingkurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des *cyclo*-Hexoxy-Radikals gegen die Badgaskonzentration für ausgesuchte Temperaturen, ( $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) im Vergleich zu RRKM-Rechnungen. 65
- Abbildung 5.3.1.1:** Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit NO,  $p = 53 \text{ mbar}$ ,  $[2-C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 68
- Abbildung 5.3.1.2:** Arrhenius-Auftragung der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit NO bei 53 mbar,  $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 69
- Abbildung 5.3.2.1:** Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit NO,  $p=53 \text{ mbar}$ ,  $[tert-C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . 72
- Abbildung 5.3.2.2:** Arrhenius-Auftragung der Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit NO,  $[tert-C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $p = 53 \text{ mbar}$  73



<b>Abbildung 5.3.3.1:</b> Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals mit NO, $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , $p = 53 \text{ mbar}$ .	75
<b>Abbildung 5.3.3.2:</b> Arrhenius-Auftragung der Reaktion des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals mit NO, $p = 53 \text{ mbar}$ , $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	76
<b>Abbildung 5.4.1.1:</b> Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit $\text{O}_2$ , $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , $p = 53 \text{ mbar}$ .	79
<b>Abbildung 5.4.1.2:</b> Arrhenius-Auftragung der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit $\text{O}_2$ , $p = 53 \text{ mbar}$ , $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	80
<b>Abbildung 5.4.1.3:</b> Arrhenius-Auftragung der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit $\text{O}_2$ , $p = 53 \text{ mbar}$ , $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ im Vergleich mit Literaturdaten.	81
<b>Abbildung 5.4.2.1:</b> Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des <i>tert</i> -Butoxy-Radikals mit Sauerstoff, $p = 53 \text{ mbar}$ , $[tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	82
<b>Abbildung 5.4.3.1:</b> Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff, $p = 53 \text{ mbar}$ , $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	84
<b>Abbildung 5.4.3.2:</b> Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff für $\text{O}_2 = 1 - 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (geschlossene Symbole) und der aus den Zerfallsmessungen resultierende Wert für $\text{O}_2 = 0 \text{ cm}^{-3}$ (offene Symbole), $p = 53 \text{ mbar}$ , $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	85
<b>Abbildung 5.4.3.3:</b> Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff für $[\text{O}_2] = 0 - 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , $p = 53 \text{ mbar}$ , $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	86
<b>Abbildung 5.4.3.4:</b> Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff für $[\text{O}_2] = 0 - 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ mit unterbrochener Achse, $p = 53 \text{ mbar}$ , $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	87
<b>Abbildung 5.4.3.5:</b> Arrhenius-Auftragung der Reaktion des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals mit $\text{O}_2$ , $p = 53 \text{ mbar}$ , $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	89
<b>Abbildung 6.1.1:</b> Mögliche Reaktionswege beim Abbau des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals in der Atmosphäre in Anwesenheit von $\text{O}_2$ und $\text{NO}_x$ .	94
<b>Abbildung 6.1.2:</b> Reaktionen, die die Kinetik des <i>cyclo</i> -Hexoxy-	

Radikals in Anwesenheit von NO und O <sub>2</sub> unter Laborbedingungen beeinflussen.	95
<b>Abbildung 6.2.1:</b> Zur Simulation des Gleichgewichts zwischen Ringöffnung und Ringschluss des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals verwendete Reaktionen.	96
<b>Abbildung 6.2.2:</b> Modellierte logarithmierte Zeitprofile des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ im Vergleich zu den Messdaten, $p = 53$ mbar, $T = 270$ K, $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , $[\text{NO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	97
<b>Abbildung 6.2.3:</b> Ausschnitt aus Abbildung 6.2.2: Modellierte logarithmierte Zeitprofile des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ im Vergleich zu den Messdaten: Zeitskala bis 0.2 ms, $p = 53$ mbar, $T = 270$ K, $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , $[\text{NO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	98
<b>Abbildung 6.2.4:</b> Mechanismus zur Anpassung der Reaktionen des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals zur Ermittlung von $k_1$ und $k_5$ .	k 99
<b>Abbildung 6.2.5:</b> Verlustprozesse des 6-Oxo-1-Hexyl-Radikals, die das Radikal aus dem Gleichgewicht zwischen Ringöffnung und Ringschluss entfernen.	99
<b>Abbildung 6.2.6:</b> Simulierte Konzentrations-Zeit-Profile für verschiedene Temperaturen im Vergleich zu den Messdaten, der unterer Teil der Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus dem oberen Teil für ein kleineres Zeitfenster, $p = 53$ mbar, $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	101
<b>Abbildung 6.2.7:</b> Modellierte Konzentrations-Zeit-Verläufe für eine Reaktion mit quasistationärem Zustand für den Prozess $A \leftrightarrow B \rightarrow C$ .	104
<b>Abbildung 6.2.8:</b> Arrhenius-Auftragung zur Ermittlung der Aktivierungsenergien aller Prozesse, die Einfluss auf den thermischen Zerfall des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals haben, $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , $p = 53$ mbar.	106
<b>Abbildung 6.3.1:</b> Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff, $[\text{O}_2] = 0 - 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $1 - 7 \cdot 10^{17}$ , $p = 53$ mbar, $[c\text{-HexO}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	109
<b>Abbildung 6.3.2:</b> Zur Modellierung der Kinetik des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals verwendete Reaktionen in Anwesenheit von NO und O <sub>2</sub> .	110

<b>Abbildung 6.3.3:</b> Logarithmierte Fluoreszenzabklingkurven für die Reaktion des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals: gemessene (•) und berechnete Profile (-), $p = 53$ mbar, $T = 270$ K, $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , $[\text{NO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	112
<b>Abbildung 6.3.4:</b> Logarithmierte Fluoreszenzabklingkurven für die Reaktion des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals: gemessene (•) und berechnete Profile (-), $p = 53$ mbar, $T = 280$ K, $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , $[\text{NO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	113
<b>Abbildung 6.3.5:</b> Logarithmierte Fluoreszenzabklingkurven für die Reaktion des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals: gemessene (•) und berechnete Profile (-), $p = 53$ mbar, $T = 290$ K (oben) und $300$ K (unten), $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , $[\text{NO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .....	114
<b>Abbildung 7.1:</b> Zur Simulation des Gleichgewichts zwischen Ringöffnung und Ringschluss des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals verwendete Reaktionen.	120
<b>Abbildung 7.2:</b> Reaktionen, die die der Kinetik des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals in Anwesenheit von $\text{NO}$ und $\text{O}_2$ beeinflussen.	121
<b>Abbildung 8.3.1:</b> IR-Spektrum des 2-Butylnitrits bei $T = 295$ K.	126
<b>Abbildung 8.3.2:</b> IR-Spektrum des <i>tert</i> -Butylnitrits bei $T = 295$ K.	126
<b>Abbildung 8.3.3:</b> IR-Spektrum des <i>cyclo</i> -Hexylnitrits bei $T = 295$ K.	127
<b>Abbildung 8.4.1:</b> Variation der Konzentration der Alkylnitrite, $T = 290$ K, $p = 53$ mbar, $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	128
<b>Abbildung 8.4.2:</b> Variation der Photolyseenergie, $T = 300$ K, $p = 53$ mbar, $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	128
<b>Abbildung 8.4.3:</b> Variation der Anregungswellenlänge, $T = 300$ K, $p = 53$ mbar, $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	129
<b>Abbildung 8.4.4:</b> Variation der Photolysefrequenz, $T = 300$ K, $p = 53$ mbar, $[c\text{-HexO}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	129

---

## 11 Tabellenverzeichnis

---

<b>Tabelle 1.1:</b> Entwicklung der Emissionen von VOC und NO <sub>x</sub> in die Atmosphäre in der Bundesrepublik: Emissionsprofile der Jahre 1990-2006 (Angaben in kt).	3
<b>Tabelle 4.2.1:</b> Absorptionsquerschnitte für die verwendeten Alkylnitrite bei 355 nm, T = 310 K.	26
<b>Tabelle 5.2.1.1:</b> Grenzggeschwindigkeitskonstanten für den Niederdruckbereich ( $k_0$ ) und den Hochdruckbereich ( $k_\infty$ ) des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals, $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	44
<b>Tabelle 5.2.1.2:</b> Arrheniusparameter für den Niederdruckbereich des Zerfall des 2-Butoxy-Radikals im Vergleich mit Literaturdaten.	48
<b>Tabelle 5.2.1.3:</b> Arrheniusparameter für den Hochdruckbereich des thermischen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals.	50
<b>Tabelle 5.2.2.1:</b> Grenzggeschwindigkeitskonstanten für den Niederdruckbereich ( $k_0$ ) und den Hochdruckbereich ( $k_\infty$ ) des thermischen Zerfalls des tert-Butoxy-Radikals, $[\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	55
<b>Tabelle 5.2.2.2:</b> Arrheniusparameter für den Niederdruckbereich des thermischen Zerfalls des tert-Butoxy-Radikals im Vergleich mit Literaturdaten, die mit einem * gekennzeichneten Werte wurden aus der Anpassung der Daten zwischen 270 und 350 K erhalten.	57
<b>Tabelle 5.2.2.3:</b> Arrheniusparameter für den Hochdruckbereich des thermischen Zerfalls des tert-Butoxy-Radikals im Vergleich zu Literaturdaten, die mit einem * gekennzeichneten Werte wurden aus der Anpassung der Daten unterhalb von 300 K erhalten.	60
<b>Tabelle 5.3.1.1:</b> Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit NO, $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , p = 53 mbar.	69
<b>Tabelle 5.3.1.2:</b> Arrheniusparameter der Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit NO im Vergleich mit Literaturdaten.	70

<b>Tabelle 5.3.2.1:</b> Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des tert-Butoxy-Radikals mit NO, $p = 53$ mbar, $[tert-C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	72
<b>Tabelle 5.3.2.2:</b> Arrheniusparameter der Reaktion des tert-Butoxy-Radikals mit NO im Vergleich mit Literaturdaten.	74
<b>Tabelle 5.3.3.1:</b> Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des cyclo-Hexoxy-Radikals mit NO für verschiedene Temperaturen, $p = 53$ mbar, $[c-HexO] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	75
<b>Tabelle 5.4.1.1:</b> Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit $O_2$ für verschiedene Temperaturen, $p = 53$ mbar, $[2-C_4H_9O] \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	79
<b>Tabelle 5.4.1.2:</b> Arrheniusparameter für die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit Sauerstoff im Vergleich mit Literaturdaten.	80
<b>Tabelle 5.4.3.1:</b> Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des cyclo-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff, $O_2 = 1 - 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , $p = 53$ mbar, $[c-HexO] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	86
<b>Tabelle 5.4.3.2:</b> Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des cyclo-Hexoxy-Radikals mit $O_2$ , $p = 53$ mbar, $[c-HexO] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	88
<b>Tabelle 5.4.3.3:</b> Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des cyclo-Hexoxy-Radikals mit $O_2$ , $p = 53$ mbar, $[c-HexO] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	89
<b>Tabelle 6.2.1:</b> Geschwindigkeitskonstanten zur Simulation der Zerfallsprofile des cyclo-Hexoxy-Radikals bei $T = 270$ K, $p = 53$ mbar, $[c-HexO] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .	99
<b>Tabelle 6.2.2:</b> Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls des cyclo-Hexoxy-Radikals, $[c-HexO] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , $p = 53$ mbar.	105
<b>Tabelle 6.2.3:</b> Arrhenius-Parameter aller den thermischen Zerfalls beeinflussenden Prozesse des cyclo-Hexoxy-Radikals, $[c-HexO] \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , $p = 53$ mbar.	106
<b>Tabelle 6.3.1:</b> Geschwindigkeitskonstanten zur Modellierung der Reaktionen des cyclo-Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff für $T = 270$ K.	113
<b>Tabelle 6.3.2:</b> Geschwindigkeitskonstanten $k^{1st}$ aus der linearen Anpassung der Messdaten für die Reaktion des cyclo-Hexoxy-Radikals mit $O_2$ für $T = 270$ K.	114
<b>Tabelle 6.3.3:</b> Geschwindigkeitskonstanten $k^{2nd}$ aus der linearen Anpassung der Auftragung von $k^{1st}$ gegen die Sauerstoff-	

Konzentration für die Reaktion des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals mit O <sub>2</sub> für T = 270 K.	115
<b>Tabelle 6.3.4:</b> Zusammenfassung aller Geschwindigkeitskonstanten, die die Kinetik des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals in Anwesenheit von NO und O <sub>2</sub> beeinflussen.	119
<b>Tabelle 7.1:</b> Arrheniusparameter für den Reaktion der Alkoxy-Radikale mit NO.	123
<b>Tabelle 7.2:</b> Arrheniusparameter für den Reaktion des <i>cyclo</i> -Hexoxy-Radikals mit Sauerstoff bei unterschiedlichen Konzentrationen.	124
<b>Tabelle 8.1.1:</b> Lieferanten und Reinheit der Gase zur Durchführung der Messungen.	125
<b>Tabelle 8.1.2:</b> Lieferanten und Reinheit der Gase zur Durchführung der Messungen.	125
<b>Tabelle 8.1.3:</b> Zur Synthese der Alkylnitrite benötigte Substanzen, sowie käuflich erworbene Alkylnitrite	126
<b>Tabelle 8.2.1:</b> Zum Betrieb des Excimerlasers bei 308 nm verwendete Gase.	126
<b>Tabelle 8.2.2:</b> Daten des Excimer-Lasers EMG 101 MSC, Lambda Physik, für 308 nm (aktives Medium: XeCl).	126
<b>Tabelle 8.2.3:</b> Zum Betrieb des Farbstofflasers verwendeter Farbstoff.	127
<b>Tabelle 8.2.4:</b> Daten des Excimer-Laser gepumpten Farbstofflasers FL2002, Lambda Physik.	127
<b>Tabelle 8.2.5:</b> Daten des zur Photolyse verwendeten Nd:YAG-Lasers, Infinity™, (Coherent) im THG-Betrieb bei 355 nm.)	127



## **Lebenslauf**

### **Alexandra Hagemann**

Diplom-Chemieingenieurin

geboren am 21. Mai 1980 in Minden  
verheiratet

Krayer Straße 33  
45276 Essen  
0201 / 5980928  
alexandra.hagemann@uni-due.de

### **Schulische Ausbildung**

*Juli 1986 – Juni 1990*

Besuch der Grundschule

*Juli 1990 - Mai 1999*

Besuch des Gymnasiums Essen-Werden mit  
Abschluss Abitur

### **Studium**

*Oktober 1999 – Dezember 2002*

Studium des Chemieingenieurwesens an der  
Universität Essen

*Januar 2003 - Juli 2003*

Diplomarbeit an der Universität Essen im  
Fachbereich Physikalische Chemie in der  
Arbeitsgruppe von  
Herrn Prof. Dr. Reinhard Zellner  
Titel der Diplomarbeit: „Kinetik der Aufnahme  
von Methanol auf Eisoberflächen im Tempera-  
turbereich von 193 – 223 K“ (Note: sehr gut)

*Oktober 2003-Mai 2004*

Zusatz-Praktika an der Universität Essen im  
Fachbereich Physikalische Chemie zur  
Zulassung zur Promotion

*seit Juni 2004*

Promotionsstudiengang Chemie an der  
Universität Duisburg-Essen am Institut für  
Physikalische Chemie in der Arbeitsgruppe  
von Herrn Prof. Dr. Reinhard Zellner

*15. Dezember 2008*

Promotion zur Dr.rer.nat. an der  
Universität Duisburg-Essen im Fachbereich  
Physikalische Chemie